

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 05-129023

(43)Date of publication of application : 25.05.1993

(51)Int.Cl. H01M 4/90

(21)Application number : 04-112613

(71)Applicant : JOHNSON MATTHEY PLC

(22)Date of filing : 01.05.1992

(72)Inventor : COOPER SUSAN J  
HARDS GRAHAM A  
THOMPSETT DAVID

(30)Priority

Priority number : 91 9109751 Priority date : 04.05.1991 Priority country : GB

**(54) IMPROVED CATALYST MATERIAL****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To enhance output performance and lengthen operation life by containing a noble metal in the zero oxidation state in a catalyst material which is derived from a noble metal containing-large cyclic compound precursor and carried in high surface area carbon.

**CONSTITUTION:** A new catalyst material carried in high surface area carbon is derived from a noble metal containing-large cyclic compound precursor. Deriving from the precursor is performed by varying the chemical state of a catalyst metal and through an activation process producing a noble metal catalyst material. The catalyst material derived from the noble metal-containing large cyclic compound precursor and carried in high surface area carbon contains a noble metal in the zero oxidation state. The noble metal is platinum and iridium, and the large cyclic compound is phthalocyanine and tetraazaannellene.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] That in which it is the catalyst ingredient which was guided from the noble-metals content macrocyclic-compound precursor, and was supported by high surface area carbon, and said catalyst ingredient contains noble metals by the oxidation state of zero.

[Claim 2] The catalyst ingredient of claim 1 said whose catalyst ingredient is the product of the activation process about said precursor.

[Claim 3] Claim 1 or 2 catalyst ingredients with which said noble metals are chosen from the group of platinum, palladium, a ruthenium, an osmium, a rhodium, iridium, silver, and gold.

[Claim 4] The catalyst ingredient of claim 3 said whose noble metals are platinum or iridium.

[Claim 5] Claims 1, 2, and 3 or 4 catalyst ingredients whose large ring of said macrocyclic compound is an N4-chelate compound.

[Claim 6] The catalyst ingredient of claim 5 said whose large ring is a phthalocyanine or tetraaza annulene.

[Claim 7] One catalyst ingredient of claims 1-6 said whose high surface area carbon is conductive graphitization carbon.

[Claim 8] The catalyst ingredient of claim 7 with which said carbon has the BET surface area of 0-2000m<sup>2</sup> g-1.

[Claim 9] The catalyst ingredient of claim 8 with which said carbon has the BET surface area of 30-400m<sup>2</sup> g-1.

[Claim 10] One catalyst ingredient of claims 1-9 whose loads (loading) of said noble metals are said 0.05 - 20wt% of carbon support.

[Claim 11] The catalyst ingredient of claim 10 whose load of said noble metals is said 0.1 - 10wt% of carbon support.

[Claim 12] The fuel cell which has at least one electrode covered with one catalyst ingredient of claims 1-11.

[Claim 13] The electrode covered with one catalyst ingredient of claims 1-11.

[Claim 14] How to prepare the noble-metals content macrocyclic-compound precursor which dissolve a noble-metals macrocyclic compound in water or an organic solvent, make a solution, add conductive carbon to this solution, and said large annular ingredient is made to stick to said carbon support, and includes separating the large annular ingredient supported by this carbon and which was supported by carbon into one catalyst ingredient of claims 1-11.

[Claim 15] The approach of claim 14 which stirs said solution for 1 to 16 hours after adding said carbon.

[Claim 16] It be the approach of be the approach of activate the noble metals content macrocyclic compound precursor supported by carbon , and use as one catalyst ingredient of claims 1-11 , and said activation change the oxidization condition of said metal , and include that said approach \*\*\*\*\* and carry out the sweep of the electrical potential difference by which the load be carried out to the electrode equipped with the macrocyclic compound precursor supported by said carbon immerse into the acid electrode .

[Claim 17] The approach of claim 16 that said electrical potential differences by which the load was carried out are 0.05-2.0V.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the improved catalyst ingredient. It is related with a more detailed catalyst ingredient with this invention especially important for a fuel cell.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] In a fuel cell, hydrogen, a hydrocarbon, or an oxygen content fuel, for example, fuels, such as a methanol, oxidizes with a fuel electrode (anode), and oxygen is returned with a cathode. It may be alkalinity or acidity, and liquefied or the electrolyte in which is a solid state and it deals contacts an electrode, and this electrode may be covered with the electrolysis catalyst. Much proposals are made about such an electrode catalyst for fuel cells.

[0003] Generally with the electrolyte of concentrated phosphoric acid, a phosphoric-acid fuel cell (PAFC) operates at the temperature of 180 degrees C - 220 degrees C. Any ingredients used for a cathode or an anode must be stable at the temperature to which a fuel cell operates, and considerable activity must be held under existence of a phosphoric acid.

[0004] A proton exchange film fuel cell (PEMFC) is an acid electrolyte fuel cell of other molds, and an electrolyte is a solid-state proton conductivity polymer in this case. Generally PEMFC is operated at about 80-100 degrees C.

[0005] PAFC is the fuel cell of the mold nearest to commercialization, and has many open experimental devices. There are many open experimental devices especially in big Japan which reduces import of a hydrocarbon fuel and reduces stain resistance trash from a generation of electrical energy and where economical and the pressure from a viewpoint of environmental protection exist. PAFC is planning to find out an application in the multi-purpose generation-of-electrical-energy commercial scene which is several MW as 50 thru/or the heat of the range of several 100 kw(s) and the combination of power, i.e., \*\*\*\*\*. PEMFC can offer a power-flux-density output higher than PAFC, and can be efficiently operated at lower temperature. So, the open experimental device of this type of fuel cell is being built for evaluation for various applications. In the U.S. by which use of the combustion engine of the future for the continuous interest about the stain resistance trash from automobiles may be restricted, it is interested in especially this mold.

[0006] However, many men think that these fuel cells are unlikely to exceed the open experimental stage. It is because the power output is too low to a necessary cost of capital. In both PAFC and PEMFC, a power output is restricted because the activity and endurance of a cathode catalyst are low to a part. If cathode catalytic activity and stability increase, lasting higher power flux density can be obtained also at the same effectiveness. Therefore, the cost of capital per unit power decreases in proportion to improvement in the engine performance. Since the rate of occupying to the cost of one set of fuel cells of the cost of a cathode catalyst is small, if this one-set power flux density is increased and it will carry out from the rate of the whole to the cost of catalyst itself, the cost of capital per unit power will decrease. Therefore, what the cathode catalyst with which the engine performance has been improved probably has extraordinary value for in reducing all the costs of capital per unit power is accepted widely.

[0007] It is very important that in addition to the need for the improved catalytic activity an electrode including these catalysts maintains this high activity through the service life of a fuel cell, and does

not cause decline of the engine performance ideally.

[0008] It came to be admitted in the field of the fuel cell catalyst for the "standard" catalyst structure with an acid electrode, for example, PAFC, and PEMFC for the electrodes for fuel cells to consist of platinum itself as what was supported by the large front face of high surface area platinum black, i.e., metal powder, or a conductive carbon base ingredient, or its alloy. The activity catalyst is supported by high surface area conductivity carbon, and is made by the technique including complicated platinum solution chemistry. A majority of the technique serves as the patent approach.

[0009] For example, H.Petrow And by the approach (United States patent No.3,992,512) to indicate R.Allen, a very small colloid platinum particle adsorbs on carbon support from a solution. Very small detailed \*\* of 15-30A platinum is formed in carbon, and these offer a catalyst with very high activity. The alloy catalyst with Pt of the metal of the 3-8th common groups of a periodic table makes a basic metal adsorb most ordinarily on the platinum beforehand formed on the carbon catalyst, and is formed by forming an alloy at the temperature exceeding 700 degrees C subsequently. It is the activity catalyst developed although these ingredients have activity higher than a pure platinum catalyst and use it for an acid electrode fuel cell like PAFC. Such an alloy ingredient is indicated by United States patent No.4,447,506.

[0010] It is appropriate to define the vocabulary which "activity" Becomes here. When a catalyst is included in an electrode, activity is the given electrical potential difference (namely, effectiveness), and is defined as what \*\*(ed) the maximum current acquired from a catalyst by the weight of the catalyst in an electrode. Therefore, it is known also as "mass activity (mass activity)." Therefore, when comparing a different catalyst, the increment in activity is related with the increment in current density about the same activity catalyst metal content.

[0011] When 180 degrees C estimates as an oxygen reduction cathode in 100% phosphoric acid by making pure oxygen into reagin in the advanced technology, the activity platinum catalyst supported by the carbon catalyst As opposed to SHE (normal hydrogen electrode) By 900mV, the activity of 30-40mA<sub>mg</sub>-1Pt It has (for example). [ P.Ross, ] [ Precious ] Metals 1986 and International Precious Metals Institute, Allentown, PA, 1986, p355 -363, F.Luczak, D.landsman, USP 4,447,506 reference. About the alloy, it is reported that activity Pt alloy catalyst is 50-60mA<sub>mg</sub>-1Pt (reported also to the above-mentioned reference).

[0012] A cell is operated with a fixed current density output during actual operation of a fuel cell. Therefore, in order to maintain high effectiveness and a high power output, it is high as much as possible, and it is desirable to maintain the stable cell voltage. Generally, the electrical-potential-difference engine performance of the cathode of PAFC including this platinum catalyst is decreased, and goes at the rate of 1-10mV per operation 1000 time amount.

[0013] The reason of this attenuation depends a part on sintering. In this case, an activity catalyst particle is fused by surface migration, or the dissolution/reprecipitation, and reduces an effective-surface product, therefore reduces activity. It can be said that platinum dissolves into an electrolyte and it is everlasting lost from a cathode. According to a certain report (J.Aragane, J.Electrochemical Society, vol.135, 844, 1988), when PAFC is operated for 4,500 hours, 60% of the platinum content of a cathode is lost by the dissolution. Loss of this platinum-electrode catalytic activity is most serious technical problem that meets in a fuel cell.

[0014] If the temperature, the pressure, and potential of PAFC are raised, the deactivation process of a catalyst will be promoted.

[0015] Therefore, development of an activity catalyst with good stability is very desirable. Many attempts have been made.

[0016] The metal content large cyclic compound has been studied over many years as a fuel cell catalyst. These researches are concentrated on use of the large cyclic compound of a basic metal almost chiefly. A large cyclic compound is defined as the ring compound which has 9 or the atom beyond it (the case where all are different atoms is included) and 3, or a joint (ligating) atom beyond it (Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A.Melson, Plenum Press, New York & London, 1979). An N4-chelate compound like phthalocyanines, Pori Phi Lynne, and tetraaza annulene is in a metal large cyclic compound.

[0017] Although there were some ingredients which have found out the application as a cathode for fuel cells in an alkaline electrolyte like a potassium hydroxide, activity and those engine

performance especially about stability of using for the acid electrolyte fuel cell used more widely were unsuitable. There is no example in which this kind of ingredient actually has an actual application in the acid electrolyte fuel cell under the operating-temperature conditions usually used and electrolytic concentration.

[0018] GB2,164,785A is indicating using a \*\*\*\* metal phthalocyanine compound as a catalyst ingredient. While using 6M alkalinity potassium hydroxide as an electrolyte, it is said that a platinum phthalocyanine is used as a cathode. Van Veen et al (Electrochimica Acta, vol.24, p921 -928, and 1979) uses many macrocyclic compounds of Pt, Pd, Ru, Fe, CO, Mn, and Zn as an electrolyte, and is H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. Or the activity at the time of using as KOH is discussed. Furthermore, Van Veen et al (Ber Bunsenges Phys.Chem., vol.85, p.693-700, 1981; and J.Chem.Soc., Farady Trans.1, vol.77, p.2827-2843, 1981) shows the activity measurement result of a majority of other macrocyclic compounds.

[0019] Iridium (III) MESO tetrapod (p-isopropyl phenyl) porphyrin chloride is in one in those examples. This is 850mV after heat treatment, and is 4MH<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> about an electrolyte. It carries out and 23 degrees C shows oxygen reduction activity 2.2mA<sub>mg</sub>-1 (catalyst). NL8003387 is indicating the iridium (III) MESOTETORA (p-isopropyl phenyl) porphyrin chloride electrolysis catalyst ingredient supported by carbon. After this thing is 2.0mA<sub>mg</sub>-1 (catalyst) in 850mV and oxygen reduction activity operates it by 1.0mA<sub>cm</sub>-2 for 16 hours, it is said that 10mV catalyst loss took place.

[0020] Yeager et al (DOE Report October 1984 LBL-18542) indicated mu-OKISOJI (iron (III) MESO tetrapod (p-methoxyphenyl) porphyrin) catalyst ingredient supported by high surface area activated carbon as an object for cathodes which uses a phosphoric acid as an electrolyte. the place which evaluated oxygen by 100 degrees C as a reductant among 85% phosphoric acid -- the activity in 900mV -- a maximum of 5.0 -- it amounts to mA<sub>mg</sub>-1 (iron).

[0021] It is reported that 60mV engine-performance decline produced the cathode including this catalyst when it operated at only 100 degrees C current density 100mA<sub>cm</sub>-2 for 7.5 hours. Although this engine performance was reported about the large annular ingredient in an acid electrolyte and it belongs to the highest category inside, its engine-performance decline rate is still too large, and it is not borne at all at use. Furthermore, at the temperature exceeding 100 degrees C, this ingredient is unstable and cannot be applied to the actual phosphoric-acid fuel cell operated at the temperature exceeding 180 degrees C as such a thing at all.

[0022] In all these advanced technology, an actual catalyst is the macrocyclic compound itself and this is characterized because it is in the form, i.e., a larger valence state than zero, where central metal atomic species oxidized. It is going to improve the activity and endurance of a catalyst and inert atmosphere heat treatment was made by the advanced-technology ingredient. Such processing has the clear effectiveness of disassembling a macrocyclic compound partially and forming the denser interaction between a catalyst and support. this processing -- sure -- more -- endurance -- it is -- and although an activity catalyst is produced, activity and stability even with these catalysts good under phosphoric-acid fuel cell conditions are not shown (refer to Yeager and the above). (at the time) This ingredient is not made to go via the activity process for changing a metaled chemistry condition. K Wiesener et al (Mater Chem.Phys., vol.22, p.457, 1989) is discussing this.

[0023] The catalytic activity over a fuel cell reaction higher than all advanced-technology ingredients was shown, and, moreover, we invented the new catalyst ingredient in which higher stability is also shown in an acid electrolyte compared with all advanced-technology ingredients.

[0024]

[Means for Solving the Problem] The new catalyst ingredient supported by high surface area carbon can be guided from the precursor of a noble-metals content macrocyclic compound. Said precursor goes via the activation process which changes the chemistry condition of a catalyst metal and produces a precious metal catalyst ingredient.

[0025] Therefore, this invention is guided from a noble-metals content macrocyclic-compound precursor, is the catalyst ingredient supported by high surface area carbon, and offers that in which an oxidation state contains the noble metals of zero.

[0026] Said precursor ingredient goes via the activation process in which the catalyst ingredient with which an oxidation state contains the noble metals of zero is given, preferably.

[0027] This invention offers the fuel cell which has at least one electrode covered with the electrode

catalyst ingredient of this invention again.

[0028] This invention offers the electrode further covered with the catalyst ingredient of this invention.

[0029] Suitable metals are gold and silver at a platinum group metal, Pt, Pd, Ru, Os and Rh, and Ir list. Noble metals are platinum and iridium preferably. A macrocyclic compound may be an N4-chelate compound and is a phthalocyanine, a porphyrin, or tetraaza annulene preferably. Said macrocyclic compound is a phthalocyanine or tetraaza annulene most preferably.

[0030] Suitable carbon support is the thing of the class which can come to hand commercially. They may be specially prepared, in order to use for this invention. Desirable carbon is conductive oil furnace black and acetylene black highly. or [ that said carbon support is mainly amorphous ] -- or it is graphite. They may be produced commercially, or may be processed specially and may increase the property as graphite. Especially a desirable thing is the graphitized carbon. Brunauer of a carbon support ingredient and Emmet and Teller (BET) surface area are 0-2000m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 30-400m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [ for example, ].

[0031] The load of a noble-metals macrocyclic compound may be 0.1 - 70wt% of carbon support, and is 0.1 - 30wt% preferably.

[0032] The load of noble metals may be 0.05 - 20wt% of carbon support, and is 0.1 - 10wt% preferably.

[0033] This invention offers the approach of preparing the catalyst ingredient precursor further supported by carbon. It includes separating the large annular ingredient by which this approach dissolved the noble-metals macrocyclic compound in water or an organic solvent, made the solution, added carbon to this solution, the large annular ingredient was made to stick to said carbon support, and carbon was adsorbed.

[0034] Preferably, stirring is performed in order to help adsorption of a large annular ingredient. It is maintained preferably for 1 to 16 hours. In this invention approach, it is desirable to dissolve a noble-metals macrocyclic compound in the sulfuric acid of 13 - 16 mol concentration, and to form a solution.

[0035] The large annular precursor maintained by carbon may be based on this invention approach, or may be made by any known approaches.

[0036] This invention is a means to activate a precursor ingredient further and to manufacture the catalyst ingredient of this invention, and offers the means in which the oxidation state of metal atomic species carries out strange in that case. This means applies an electrical potential difference to the electrode which has the large annular catalyst precursor which was immersed in the acid electrode, and which was supported by carbon, and consists of kicking this electrical potential difference in fixed limit within the limits in a fixed count repetition.

[0037] The electrode which has a large annular precursor ingredient can be prepared with a conventional method. This includes distributing said ingredient in the suspension of a hydrophobic ingredient like polytetrafluoroethylene (PTFE) generally, covering with these dispersion liquid the graphite paper waterproofed by PTFE, or a base like a carbon cross, and making this covered base sinter in an oxygen content ambient atmosphere, for example, air, or an inert atmosphere, for example, nitrogen.

[0038] the inside of the phosphoric acid of the temperature raised in this invention -- a dynamic hydrogen electrode (dynamic hydrogen electrode) (DHE) -- receiving -- 0.05-2.0V -- it is desirable to activate an electrode including a large annular catalyst and to manufacture an activity ingredient by carrying out the sweep of the electrical potential difference preferably built by 0.5-1.2V at least 10 times. However, it may be used, the electrochemical cell of other methods of activating the large annular precursor ingredient which does not need the assembly of an electrode, for example, a slurry, and prefecture murky solution may carry out a gas purge, and processing in 1 adjusted [ which were adjusted and was gas-phase/ immersion and /-heat-treated ] or two or more ambient atmospheres to the inside of \*\*\*\*\* of \*\*\*\* may be used.

[0039] This catalyst ingredient can be used in a fuel cell as the cathode for oxygen reduction, or an anode for hydro-acid-izing. Supposing this ingredient is used as an anode of a fuel cell, hydrogen fuel may contain the carbon monoxide to for example, 5 vol% of a small rate.

[0040] Although the ingredient of this invention has a special application in PAFC and PEMC and

here described the use in the former to the detail, it is clear for us this ingredient's to have an application as a catalyst in the electrode or other chemical processes of other application, for example, a dc-battery, in other fuel cells.

[0041]

[Example] Although the following examples describe this invention to a detail, these are mere examples and do not restrict this invention. Each example of a catalyst was used for making a test electrode according to the approach outlined upwards.

[0042] "Activity", "electrochemical metal area (ECA)", "specific activity", and "endurance" say the thing of the property measured according to the approach included in the following explanatory notes. The used "gas diffusion electrode" mixes a catalyst with PTFE, applies this to a waterproofing graphite paper, and is prepared by sintering as usually carried out in this industry. In addition, the electrode of other kinds which fully carry out humidity with the electrolyte whose electrode structure the amount of PTFE used is low enough, and is 180 degrees C is also used. It is known as "a flood electrode (flooded electrode)", and this is H.kunz and G.Gruver and (J.ElectrochemicalSoc., vol.122, p.1279, 1975) P.Stonehart and P.Ross (ElectrochimActa, vol.21, p.441, 1976). It is indicated in the reference to twist.

[0043] Activity is the scale of the oxygen reduction capacity per unit weight of the existing catalyst ingredient, and is often mass activity (mass activity). It is called. The overvoltage in various current density is measured using an electrochemical half cell using 100% of phosphoric-acid electrolyte at 180 degrees C, using the oxygen and air of atmospheric pressure as reagin.

[0044] The current which flows through the test electrode in potential without a series of IR (internal resistance (internal resistance)) to a dynamic hydrogen reference electrode (DHE) is measured. And the mass activity expressed with per [ mA ] mg of the golden catalyst ingredient which exists in an electrode, or a platinum metal can be calculated to the selected potential, and it can plot to electrode potential without IR. It can use, in order that any electrode of "gaseous diffusion" and "flood" mold may obtain the measured value of mass activity. I hear that the catalyst ingredients which exist on an electrode are [ all ] moist with the electrolyte, and the advantage using a flood electrode so is not used for activity measurement, and there is. This makes it possible to compare activity of a different catalyst ingredient better.

[0045] About a gas diffusion electrode, the plot of potential to the logarithm of mass activity shows a straight-line field. This is known as "a TAFERU field (Tafel region)", and is purely governed by the catalyst transportation effectiveness (catalytic kinetic effect). the inclination value known as "a TAFERU slope (Tafelslope)" -- the property of a catalyst, and a service condition -- it is concerned with how and can express with "x."

[0046] Generally about a flood electrode, two different straight-line fields are observed during the same plot. One appears at the comparatively low time at current density and the time, the same value as inclination "x" is taken, and others appear at the place of comparatively high current density, and, generally take the value of "2x." This is based on contribution from the resistance to the gas shift to the activity catalyst seat in a flood electrode. Measurement of the true mass activity of a there can be obtained by extrapolation to the potential concerned of inclination "x" with any potential to which the flood electrode was given.

[0047] "Electrochemical metal area (ECA)" is the scale of the exposure surface area of the platinum metal catalyst on an electrode, and is expressed with m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>Pt. This ECA is S.Gilman, J.Electroanal Chem., vol.7, p.382, and 1964. It can measure by the indicated approach. This approach is based on depositing or stripping the monolayer coat of hydrogen on an activity catalyst front face on the electrical potential difference near hydrogen generating etc. using cyclic voltammetry. Hydrogen adsorption is measured on the electrode containing an electrode catalyst ingredient which fully became wet. the charge related with hydrogen adsorption -- measuring -- 1cm<sup>2</sup> Pt=210microC (C=coulomb) -- the electrochemical area of a catalyst is measured using relation.

[0048] It will be thought that the one approach of increasing the mass activity of a catalyst ingredient will be increasing the effective-surface product of a catalyst (for example, reducing grain size). In this phase, it does not mean that this not necessarily changed the intrinsic activity on the front face of a catalyst (intrinsic activity). Other approaches which increase mass activity are actually increasing the intrinsic activity of the front face concerned. This is known as "specific activity" and expressed

as effective oxygen reduction current per unit surface area of the activity catalyst metal measured as mentioned above. It is expressed with muAcm-2 on the front face of a catalyst, \*\* mass activity in electrochemical metal area, and is obtained. This is the fundamental scale of the catalytic activity of a different front face.

[0049] In order to evaluate the more long-term durable period of the catalyst ingredient under a more realistic fuel cell service condition, the promotion "durability" trial was developed. Since the change in electrode structure and humid extent to an electrolyte can be removed and only the engine-performance change by the stability of a catalyst is observed, it is convenient again to use a flood gas diffusion electrode. Measurement of endurance is performed by covering a constant current load (namely, fixed current density) over an electrode in 180-degree C 100% phosphoric acid, and recording aging of electrode voltage using oxygen pure as reagent. Since these service conditions are severer than the conditions of operation of an actual fuel cell, this trial gives information suitable about the endurance of the catalyst in a period shorter than the actual service life of a fuel cell system as such a thing.

[0050] I. Activity of the electrode to an oxygen reduction reaction [0051] (Example 1)

(Platinum catalyst guided from a platinum phthalocyanine) The used method of preparation was a precipitation method indicated by GB2,164,785A. The platinum phthalocyanine precursor (platinum content 0.87wt%) of a catalyst ingredient was prepared by dissolving a platinum phthalocyanine (0.068g) in 18.4M sulfuric acid (25cm<sup>3</sup>) at a room temperature. This solution was stirred, and graphitization Shawinigan carbon (ShawiniganCarbon) 2.0g and BET surface area added the acetylene black carbon (non-graphitizing Shawinigan carbon can come to hand from Chevron Chemicals, Houston, Texas, and USA.) of 55m<sup>2</sup> g-1, formed the viscous slurry, and stirred this for 15 minutes. Stirring is continued for about 30 minutes and it is 3 30cm of water to the meantime. \*\*\*\*\* and a slurry were cooled by the ice bath. Cooling at a room temperature was continued for further 1 hour. Subsequently, this slurry was filtered, and it washed with water until pH of the upper liquid was set to 6. The produced catalyst ingredient precursor which was filtered was dried at 105 degrees C.

[0052] The hydrophobic gas diffusion electrode which has 30wt%PTFE using the above-mentioned conventional method was prepared from this large annular catalyst ingredient. Preparation of an electrode was completed by heat-treating for 15 minutes at 350 degrees C among air. The electrode was activated before activity measurement by carrying out the sweep of the load electrical potential difference of 0.05-1.20V to a DHE reference electrode at least 10 times, placing an electrode into an electrochemical half cell and dropping air to the gas side of an electrode sample under the 180-degree C conditions of 100% phosphoric-acid electrolyte.

[0053] (Example 2)

(Iridium catalyst guided from an iridium phthalocyanine) the approach stated to the example 1 -- using -- the iridium phthalocyanine precursor for catalyst ingredients -- 3.5wt(s)% and Ir -- 0.62wt (s)% -- the included catalyst precursor ingredient was manufactured. It was activated as the example 1 described the electrode, and the activation catalyst ingredient was manufactured.

[0054] (Example 3)

(Platinum catalyst guided from a platinum phthalocyanine) According to this invention approach, the platinum phthalocyanine precursor for catalyst ingredients was prepared. The platinum phthalocyanine (0.064g) was dissolved in 14M sulfuric acid (50cm<sup>3</sup>). Dry graphitization Shawinigan carbon (2.0g) was added to this solution, and it considered as the slurry, and this was maintained at the room temperature and stirred for 16 hours. It washed by deionized water until it filtered this slurry, 14M sulfuric acid (50cm<sup>3</sup>) washed and pH of the upper liquid was subsequently set to 5.5-6. This approach was an adsorption process, and when it analyzed this catalyst (based on radiation spectroscopy), it was Pt0.64wt%.

[0055] It was activated by preparing a gas diffusion electrode like the above-mentioned example 1.

[0056] (Example 4)

(Iridium catalyst guided from an iridium phthalocyanine) The iridium phthalocyanine ingredient supported with the same approach as having stated to the example 3 to Ir addition 0.22wt% carbon was manufactured. This catalyst was activated like the example 1.

[0057] The activity over oxygen reduction was examined as mentioned above by using 100% of

phosphoric acid as an electrolyte at 180 degrees C about the electrode of examples 1, 2, 3, and 4. The polarization curve of an electrical potential difference to the current density expressed with mA<sub>Mg-1</sub> (platinum group metal) obtained is shown in drawing 1.

[0058] The mass activity of the electrode of the examples 1, 2, 3, and 4 about oxygen reduction with 180-degree C 100% phosphoric-acid electrolyte is shown in the following table 1 to DHE.

[0059]

[Table 1]

実施例	触媒前駆体	分析		質量活性	
		(wt%金属)		(mA <sub>Mg-1</sub> 前駆体、 850mVで)	(mA <sub>Mg-1</sub> 前駆体、 900mVで)
1	白金フタロシアニン	0.87% Pt	9.5	12.0	
2	イリジウムフタロ シアニン	0.62% Ir	11.5	16.0	
3	白金フタロシアニン	0.64% Pt	13.0	16.0	
4	イリジウムフタロ シアニン	0.22% Ir	14.6	46.0	

[0060] The activity which expressed the result of the above-mentioned table 1 with mA<sub>Mg-1</sub> [ 850mV ] (large annular catalyst precursor) shows that the activity of the catalyst of the macrocyclic-compound base of all the advanced technology evaluated in the acid electrolyte is excelled. Furthermore, the catalyst prepared by this invention approach of examples 3 and 4 excels the catalyst of the examples 1 and 2 prepared with the precipitation method currently generally performed in this technical field.

[0061] (Example 5)

(Platinum catalyst guided from a platinum phthalocyanine) It manufactured by this method which indicated other examples of the new catalyst ingredient which is the object of this invention by this invention. The platinum phthalocyanine (1.234g) was dissolved in 14M sulfuric acid (1000cm<sup>3</sup>). Dry graphitization Ketjenblack EC300J which have BET surface area 252m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> Carbon (trademark) (4.0g) (non-graphitized Ketjenblack is available from Akzo ChemieNederland bv, Amersfoort, and Netherlands ) was added to said solution, it considered as the slurry, and this was stirred at the room temperature for 16 hours. This slurry was filtered and 14M sulfuric acid (50cm<sup>3</sup>) washed, and it washed until the upper liquid was subsequently set to pH 5.5-6.0 by deionized water. In this way, the manufactured ingredient was dried at 105 degrees C among air. This method of preparation was an adsorption process, and when it analyzed the catalyst precursor, it was Pt4.7wt%.

[0062] The flood mold electrode was assembled using the platinum phthalocyanine ingredient using PTFE as mentioned above a lot of 10% in an electrode rather than it was usually used for the assembly of a gas diffusion electrode. In addition, preparation of an electrode was completed by making it sinter at 300 degrees C among nitrogen.

[0063] By carrying out the sweep of the electrical potential difference between the values of 0.05V, and 1.05-1.35V at the rate of 30mVs<sup>-1</sup> in 930 minutes, many electrodes of the above-mentioned mold were activated at 180 degrees C among 100% phosphoric acid, passing nitrogen gas to the gas side of an electrode. Subsequently, measurement of current density and an overvoltage was performed, using oxygen as reagin gas.

[0064] The effectiveness of the various, comparatively high electrical-potential-difference limitations over the activity shown with a catalyst ingredient is shown in drawing 2. It is so clear from this data that a sweep is carried out with high positive voltage that the mass activity of the activity catalyst ingredient to produce increases. The activity of the electrode containing the precursor ingredient measured before performing the activation phase of making drawing 2 circulating through an electrical potential difference between 0.05V and high plus potential is shown.

The precursor ingredient containing the platinum phthalocyanine to which platinum makes this the oxidation state of +2 shows that activity is very low to oxygen reduction.

[0065] (Example 6)

(Platinum catalyst guided from platinum tetraaza annulene) According to the approach which this invention indicates, other examples of the new catalyst ingredient which is the object of this invention were manufactured using the tetraaza annulene macrocyclic-compound precursor. It is [dibenzo [b, i]1, 4 and 8, and 11-tetraaza cyclo tetra-DESHINATO] platinum (II) (PtTADA)0.06g 150cm of 14M phosphoric acids 3 It dissolved. Dry graphitization SHAWINI gene acetylene black carbon 1.0g was added to this solution, and it considered as the slurry, and this was maintained at the room temperature and stirred for 16 hours. This slurry is filtered and it is 3 50cm of 14M sulfuric acids. It washed, and it washed by deionized water until pH of the upper liquid became subsequently to 5.5-6.0. In this way, the made ingredient was dried at 105 degrees C in air. This preparation approach was an adsorption process. It was Pt2.2wt% when the catalyst precursor was analyzed. The gas diffusion electrode was prepared by sintering at 350 degrees C among air using 30wt%PTFE.

[0066] Making it flow down nitrogen to the gas side of a test electrode, by carrying out the sweep of the upper limit potential as 1.20V to DHE, it carried out like \*\*\*\* and the electrode was activated. Although assembled as a gas diffusion electrode, when electrochemical measurement was carried out, it turned out that the structure of an electrode was fully flooded during activation and flood electrode mold behavior was so carried out.

[0067] ((A) The example of a comparison)

(Platinum catalyst prepared with the conventional method) It is the following, and the conventional platinum catalyst ingredient used for the current fuel cell was made and prepared. It added having bet Shawinigan acetylene black carbon 450g for 5 minutes at water chromium 60 degree C, and the slurry was made. It is 3 700cm of water in 116.5g of sodium bicarbonate. The dissolved solution was added to this slurry, this was stirred for 5 minutes, and it heated for 30 minutes at 100 degrees C after that. It is platinum (50g) as chloroplatinic acid 2000cm of water 3 It added having covered the dissolved solution over this slurry for 12 minutes. This slurry was boiled for 2 hours and, subsequently to 90 degrees C, it cooled. The formaldehyde solution (1400cm<sup>3</sup>) was added 1%, this solution was boiled for further 1 hour, it filtered after that, and fusibility chloride ion was washed with water. Subsequently, the platinum catalyst ingredient which carried out in this way and was manufactured was dried at 105 degrees C. It was Pt9.73wt% when this catalyst was analyzed.

[0068] ((B) The example of a comparison)

(Platinum / nickel alloy catalyst) According to the approach indicated by United States patent No.5,068,161, platinum and the alloy of the technical level containing nickel were prepared as Pt addition 10wt%. It is Shawinigan acetylene black 44.1g 2000cm of deionized water 3 In addition, it stirred for 15 minutes and the homogeneous slurry was made. 15.49g of sodium bicarbonate was added to this slurry, and it stirred for 5 minutes. The temperature of this slurry was raised to 100 degrees C, and was boiled for 30 minutes. It is 3 60cm of deionized water in 5.0g of platinum as chloroplatinic acid. It added having covered the dissolved solution over the slurry for 5 minutes under the front face. It is nickel 0.9g as a nitrate (nickel(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and 6H<sub>2</sub>O, 4.46g) 50cm of deionized water 3 The dissolved solution was added over 10 minutes. This slurry was boiled for further 2 hours.

[0069] Formaldehyde 3.9cm<sup>3</sup> 39cm<sup>3</sup> The diluted solution was added over 10 minutes. It boiled having applied [ this ] it for 60 more minutes, and subsequently filtered, and except for the upper liquid, it washed by deionized water and the fusibility chloride was removed. The vacuum drying of the filter cake without this chloride was carried out at 80 degrees C until the hygroscopic-moisture content became less than 2%. Subsequently, this ingredient was heated in temperature of 930 degrees C among the circulating nitrogen-gas-atmosphere mind, it maintained at this temperature for 60 minutes, and the alloy was formed. In this way, the Pt:nickel atomic ratio acquired the catalyst of 64:36 at nickel1.65wt% Pt9.69wt%.

[0070] The flood electrode of an example 5 was assembled as mentioned above in the example A of a comparison, and B list. The sweep of the electrode of Example 5 was carried out with the potential of 1.32V to DHE as mentioned above, namely, it was activated. The electrode of the examples A and B of a comparison was evaluated by 180 degrees C about oxygen reduction activity among 100%

phosphoric acid in an example 5 and 6 lists. Mass activity was calculated using Pt analysis of an electrode after the trial for what kind of metal to explain [ \*\*\*\* ] whether it was divided between trials. The polarization curve of an electrical potential difference to the acquired mass activity is shown in drawing 3.

[0071] As mentioned above, when an electrical potential difference is plotted to the logarithm of current density (or mass activity), a flood mold electrode shows a polarization curve with two straight-line parts. If the low straight-line inclination of a current part is extrapolated in selected measurement electrical potential difference of 900mV, the direct comparison of the catalyst of various molds can be performed as mass activity or specific activity. A extrapolation result is shown in Table 2.

[0072]

[Table 2]

例	質量活性 (mAcm <sup>-2</sup> Pt, 900mV)
比較例A	(Pt) 33
比較例B	(Pt/Ni) 53
実施例5	(PtPc) 103
実施例6	(PtTADA) 75

[0073] The mass activity extrapolated about the examples A and B of a comparison is well in agreement with the value described above about the alloy catalyst of the snow-white gold supported by the carbon of a Prior-art level, and the platinum base so that it may see from the data of Table 2.

[0074] The result shown in drawing 3 and Table 2 shows that the catalyst of this invention is very excellent in mass activity compared with the platinum group metal catalyst of a Prior-art level.

[0075] Endurance of the electrode to the potential loss between II. oxygen reduction [0076] Under constant current (constant current consistency, load) control of an example 5 of 6 hours, endurance was examined in 180-degree C 100% phosphoric acid in the example A of a comparison assembled to the flood mold electrode, and B list, using oxygen as reagent. The electrode of an example 5 was activated in 180-degree C 100% phosphoric acid by carrying out the sweep of the potential between 0.05 and 1.05V (pair DHE) at the rate of 30mVs-1 for 930 minutes, passing nitrogen gas to the gas side of an electrode. In each case in a constant current trial, the load was set up so that the original potential might be set to 850-800mV to DHE. Deactivation of a catalyst has started altitude very much at the operation potential situation by which the load was carried out, and it is known that the effectiveness which current density has is comparatively small.

[0077] The example A of a comparison produced the 130mV potential fall 6 hours after by the load of 50mAcm<sup>-2</sup>. On the other hand, the example B of a comparison produced the 105mV potential fall by the same load. As for the example 5, 6 hours produced only only 20mV potential fall under the load of 3.7mAcm<sup>-2</sup>.

[0078] These results are shown in drawing 4. This data shows clearly that the catalyst ingredient of this invention has far big resistance to deactivation of a catalyst compared with the catalyst ingredient used now.

[0079] The property of an III. electrolysis catalyst ingredient [0080] The physical property of the active substance of an example 5 was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and cyclic voltammetry. In order to clarify the special feature of the front face of a catalyst ingredient, the engineer of this field uses these both ordinarily.

[0081] XPS of the example 5 as the macrocyclic-compound precursor of an activity catalyst and a test electrode after the activation for making the activity catalyst of this invention showed change to the oxidation state of platinum (refer to Table 3 and drawing 5 ).

[0082]

[Table 3]

サンプルPt4f7/2総合エネルギー

白金フタロシアニン 大環状前駆体	73.6
「活性化」Pt触媒の電極	71.5

[0083] That platinum binding energy moved to 71.5eV from 73.6eV when it used as an oxygen reduction catalyst shows that the oxidation state of platinum changed to (0) from (+2). This shows that the activity catalyst ingredient of an example 5 has platinum of an oxidation state (0).

[0084] Cyclic voltammetry is a technique used in order to measure an activity catalyst surface of metal about the conventional platinum catalyst. ECA measurement gives the index of the exposure surface area of the platinum metal of an oxidation state (0). The cyclic voltammogram of platinum (0) has a unique signal in the potential range 0-0.3V (pair DHE), and this can be returned to formation of the monomolecular-layer area of hydrogen where it adsorbed on the platinum (0) front face. Being able to measure the amount of the adsorbed hydrogen, this relates to platinum (0) surface area directly. Drawing 6 shows each cyclic voltammetry of the example A of a comparison after using as an oxygen reduction catalyst, and an example 5. Table 4 shows ECA calculated from each voltammogram.

[0085]

[Table 4]

例	ECA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Pt)	比活性 (μAcm <sup>-2</sup> Pt)
比較例A	50	58
実施例5	17	604

[0086] From such voltammograms, although the catalyst ingredient of this invention contains the platinum of an oxidation state (0), it is not adsorbing hydrogen in the same mode as the conventional platinum (0) catalyst. Cyclic voltammetry shows that the catalyst of an example 5 is adsorbing little [ far ] hydrogen compared with the example A of a comparison. However, as shown above, the mass activity which example 5 catalyst showed is the highest.

[0087] If the mass activity value acquired from Table 2 and ECA is used for the decision of surface specific activity, a value as shown in Table 4 will be acquired.

[0088] The specific activity of the conventional carbon support platinum catalyst is 30-60microAcm<sup>-2</sup> as generally reported to the advanced technology (see for example, L.J.Bregoli in Electrochim Acta, 23, and 489 (1978)). The example A of a comparison shows that that specific activity exists in this range. However, the example 5 shows specific activity higher than the specific activity reported also about which catalyst system of platinum or the platinum base before. The specific activity of the range of 200-600microAcm<sup>-2</sup> is actually acquired by changing the plus potential of an activation sweep between 1.05 and 1.35V (pair DHE).

[0089]

[Effect of the Invention] Whatever the explanation of these unexpected results, the oxidation state of the ingredient of this invention is one gestalt of the platinum of zero, and the platinum (0) prepared by the conventional method as this showed above shows a very different property. And the description is the stability and the comparatively big mass activity under a fuel cell service condition which were raised compared with the ingredient of a technical level. This is a \*\*\*\*\* thing at profits called the higher output engine performance and a longer operation life.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] The graph which shows the polarization curve of an electrical potential difference to the current density expressed with mA<sub>mg-1</sub> (platinum group metal) about the catalyst of examples 1-4.

[Drawing 2] The graph which shows the electrical-potential-difference (pair DHE) polarization curve to the mass activity of the catalyst ingredient of the example 5 acquired with various sweep upper limit potentials.

[Drawing 3] The graph with which change of the electrical potential difference (pair DHE) to the mass activity of the catalyst ingredient of the examples A and B of a comparison is expressed to an example 5 and 6 lists.

[Drawing 4] The graph which shows change (endurance) of the voltage drop to time amount progress of each electrode when covering an assembly constant current load over a flood electrode for the catalyst ingredient of the examples A and B of a comparison, and an example 5.

[Drawing 5] The graph showing the binding energy condition before and behind activation of the catalyst ingredient of an example 5.

[Drawing 6] Cyclic voltammetry of the catalyst ingredient of the example A of a comparison (drawing 6 (A)) after using it as an oxygen reduction catalyst, and an example 5 (drawing 6 (B)).

---

[Translation done.]

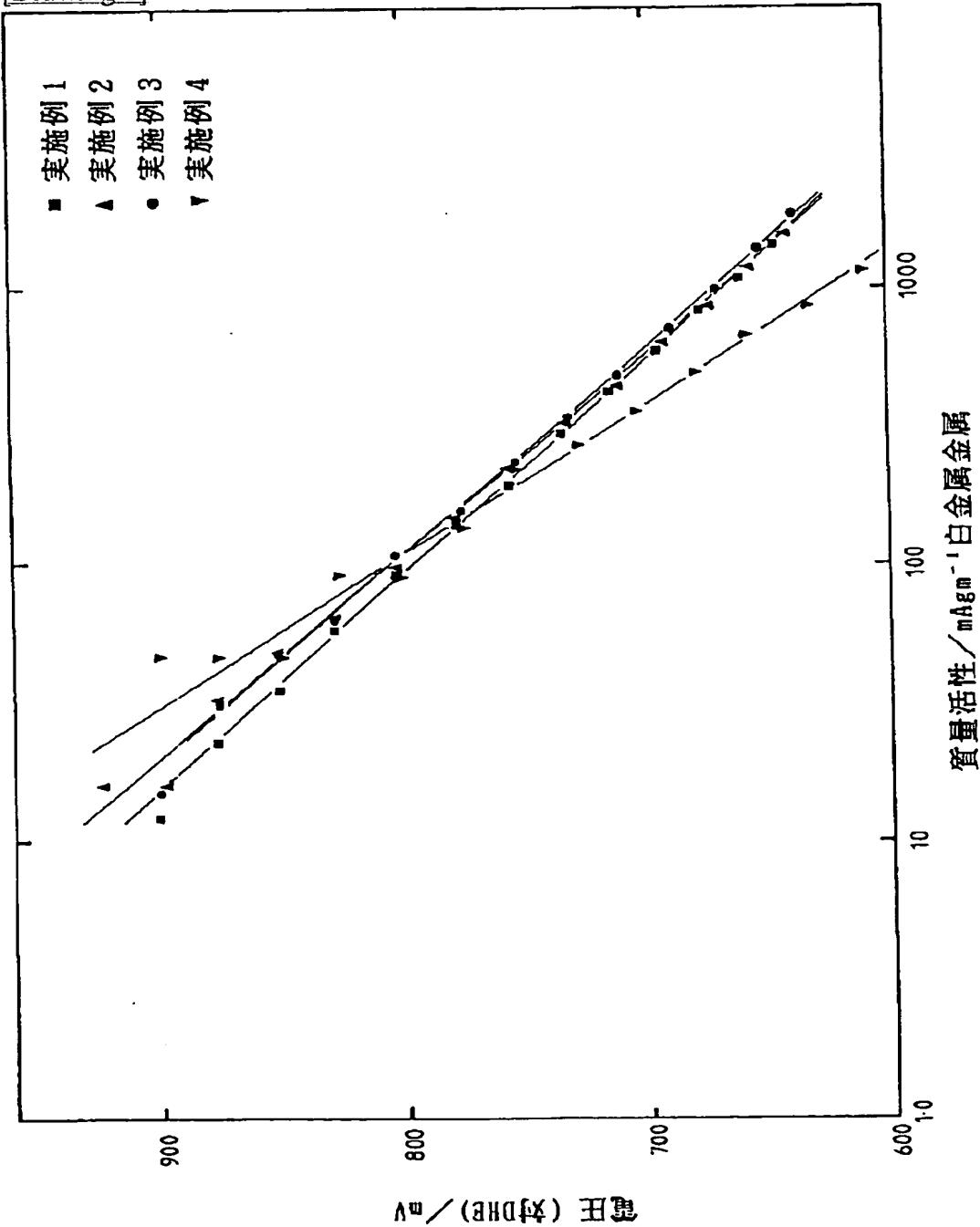
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

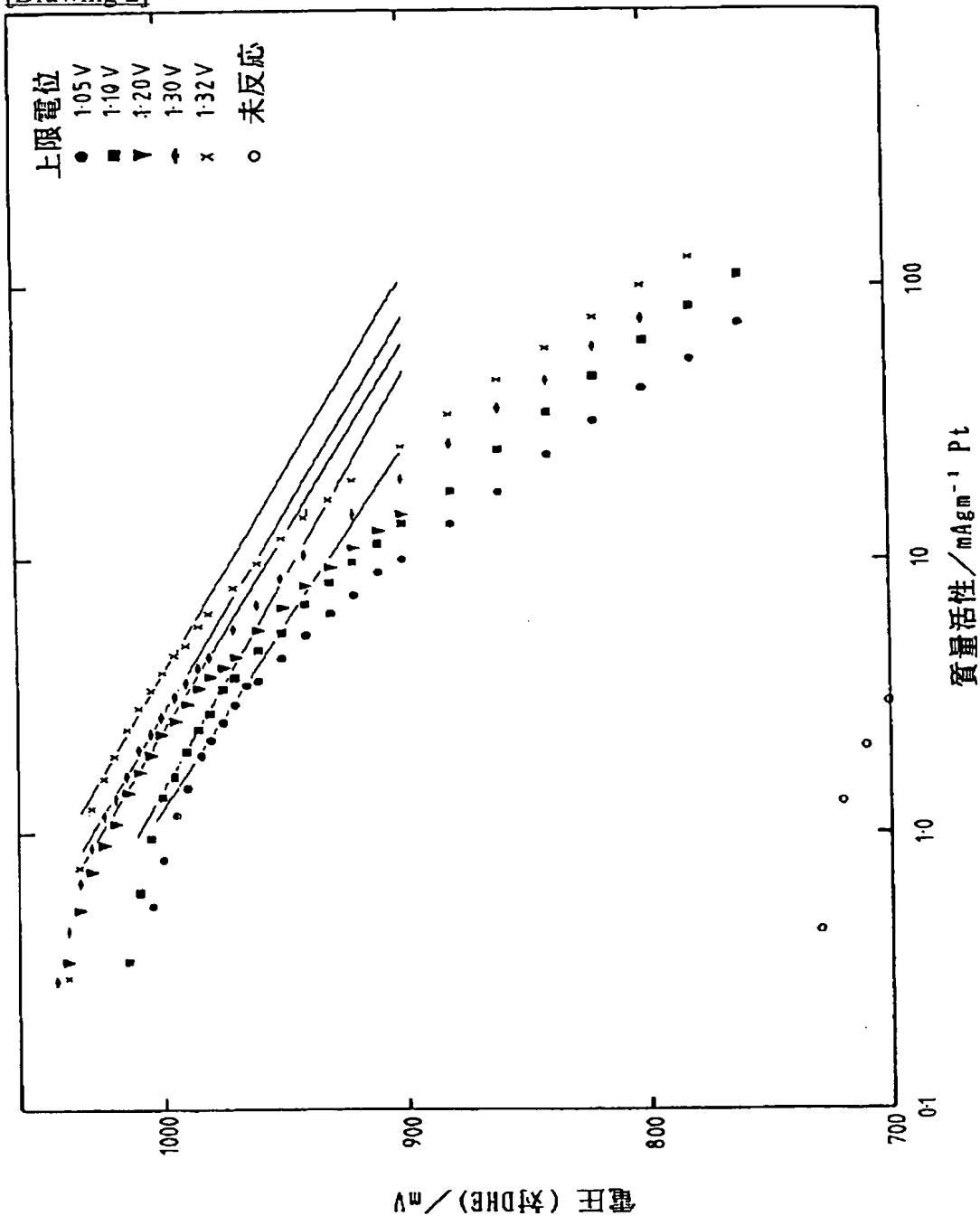
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

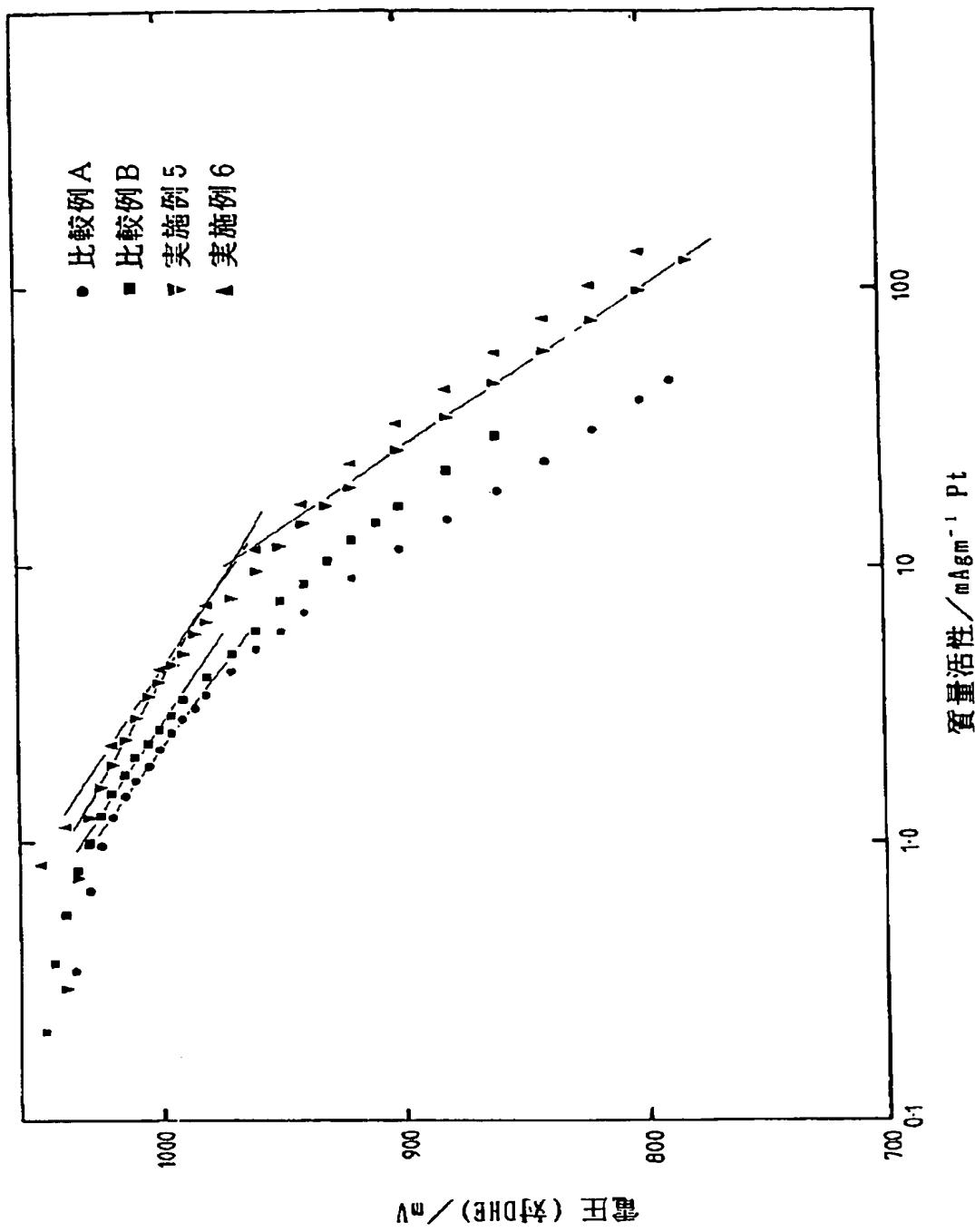
[Drawing 1]



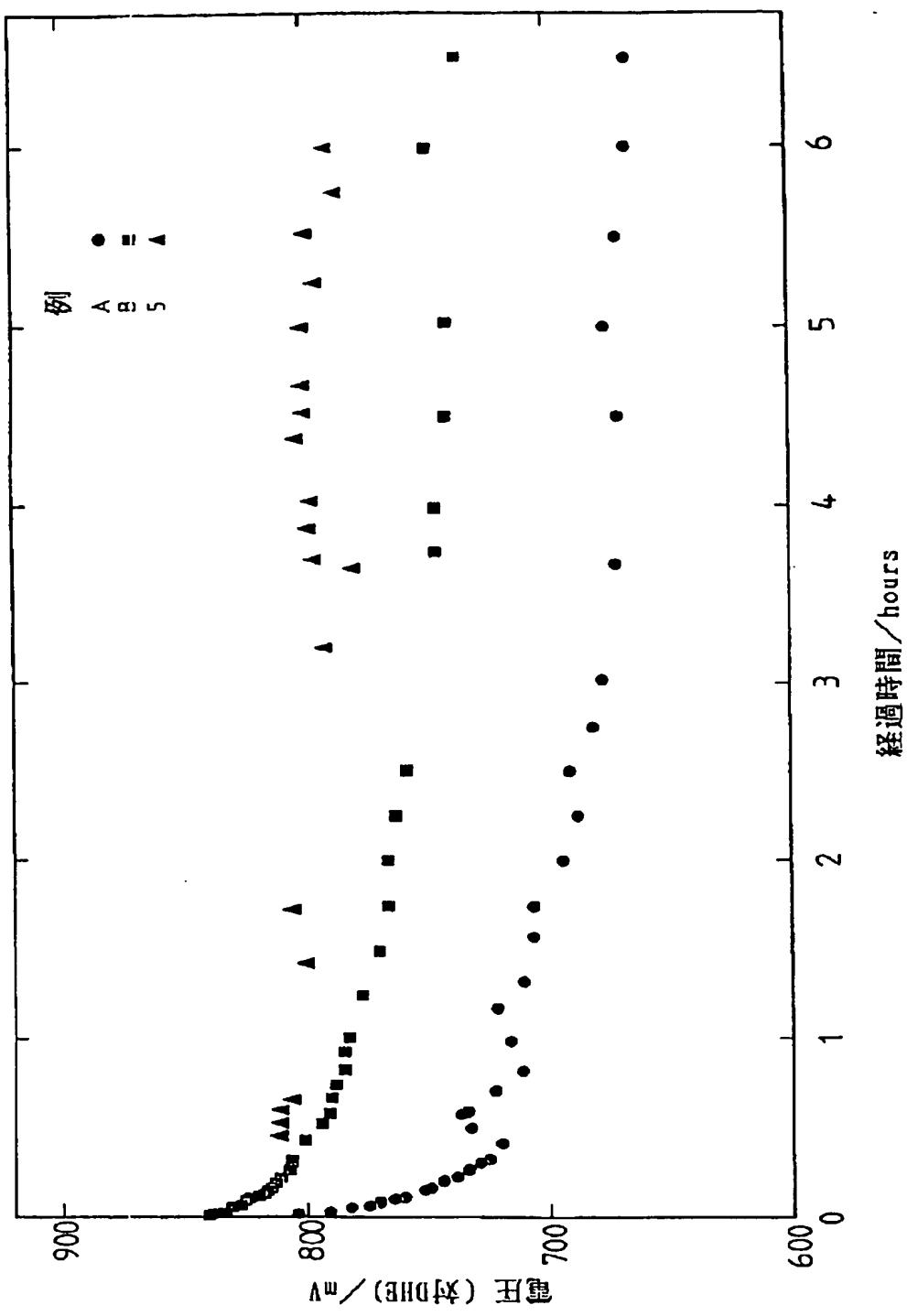
[Drawing 2]



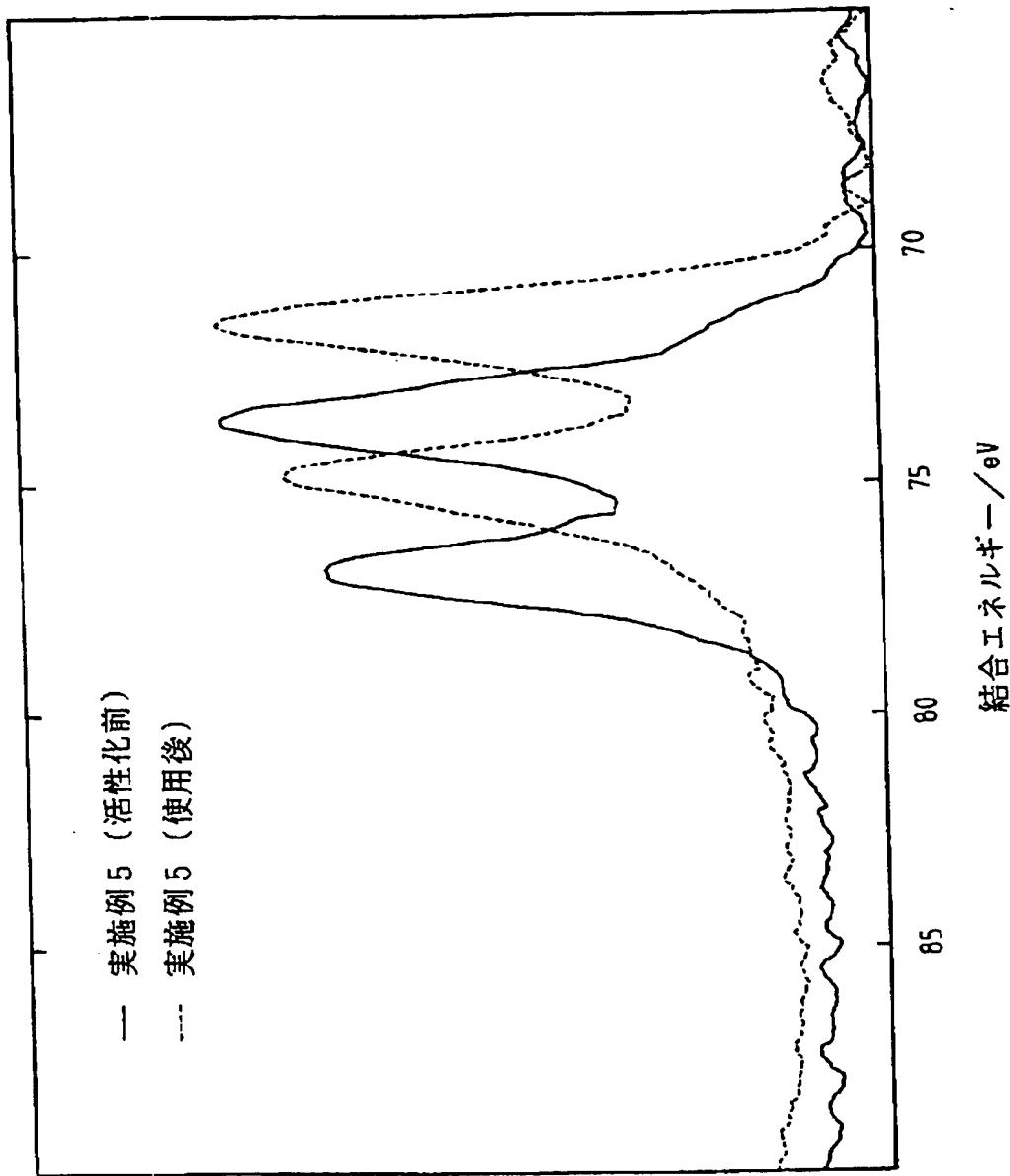
[Drawing 3]



[Drawing 4]

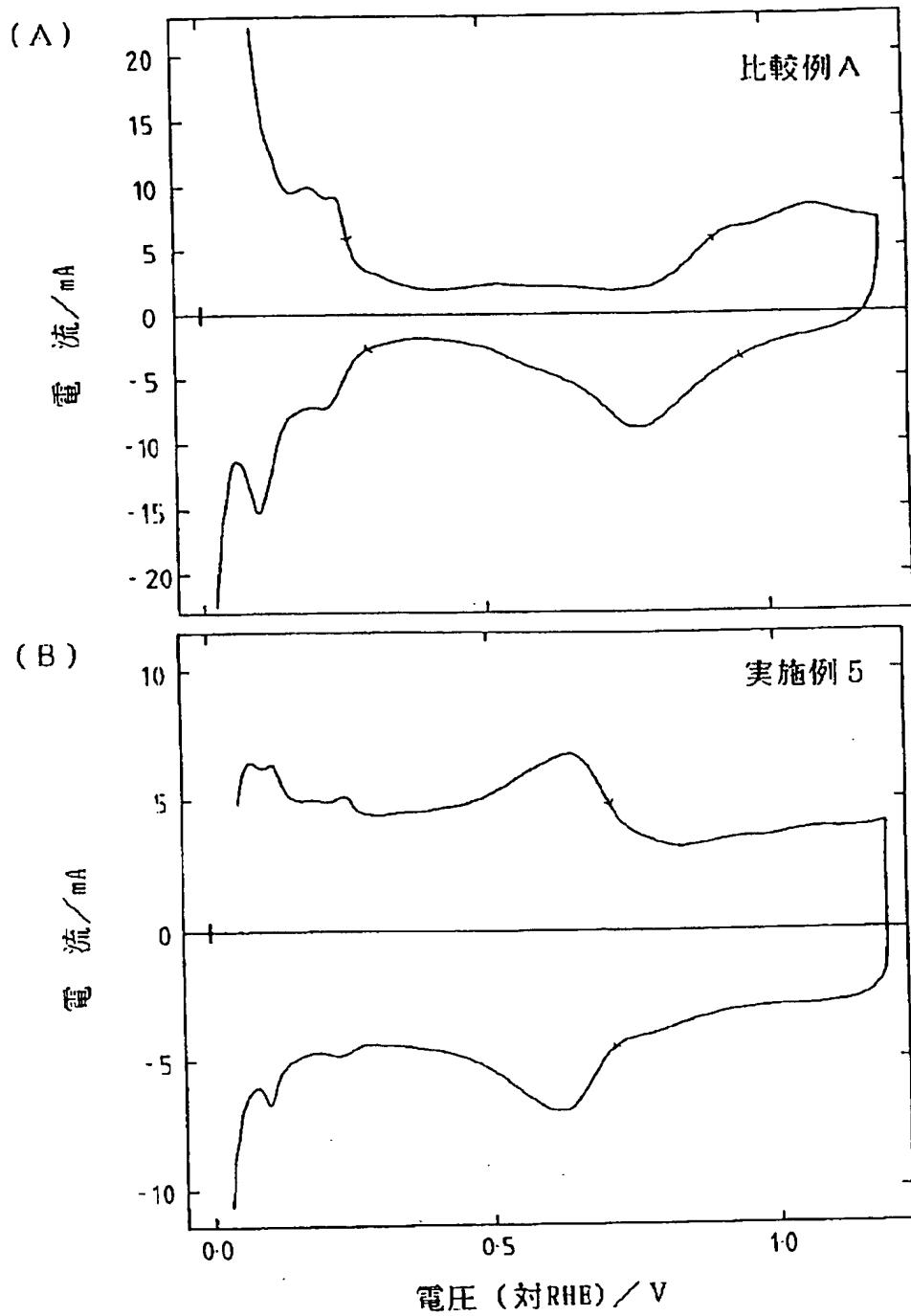


[Drawing 5]



## 結 構

[Drawing 6]



---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-129023  
(43)Date of publication of application : 25.05.1993

(51)Int.Cl. H01M 4/90

(21)Application number : 04-112613 (71)Applicant : JOHNSON MATTHEY PLC  
(22)Date of filing : 01.05.1992 (72)Inventor : COOPER SUSAN J  
HARDS GRAHAM A  
THOMPSETT DAVID

(30)Priority

Priority number : 91 9109751 Priority date : 04.05.1991 Priority country : GB

## (54) IMPROVED CATALYST MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance output performance and lengthen operation life by containing a noble metal in the zero oxidation state in a catalyst material which is derived from a noble metal containing-large cyclic compound precursor and carried in high surface area carbon.

**CONSTITUTION:** A new catalyst material carried in high surface area carbon is derived from a noble metal containing-large cyclic compound precursor. Deriving from the precursor is performed by varying the chemical state of a catalyst metal and through an activation process producing a noble metal catalyst material. The catalyst material derived from the noble metal-containing large cyclic compound precursor and carried in high surface area carbon contains a noble metal in the zero oxidation state. The noble metal is platinum and iridium, and the large cyclic compound is phthalocyanine and tetraazaannelene.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-129023

(43)公開日 平成5年(1993)5月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 M 4/90

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

Y

審査請求 未請求 請求項の数17(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平4-112613

(71)出願人 590004718

ジョンソン マツセイ パブリック リミ  
テイド カンパニー

(22)出願日 平成4年(1992)5月1日

イギリス国, ロンドン イーシー1エヌ

(31)優先権主張番号 9109751 9

8ジェイピー, ハツトン ガーデン 78

(32)優先日 1991年5月4日

(72)発明者 スーザン ジョイ クーパー

(33)優先権主張国 イギリス (GB)

イギリス国, リーディング アールジー1

2キューピー, フランシス ストリート  
9

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

最終頁に続く

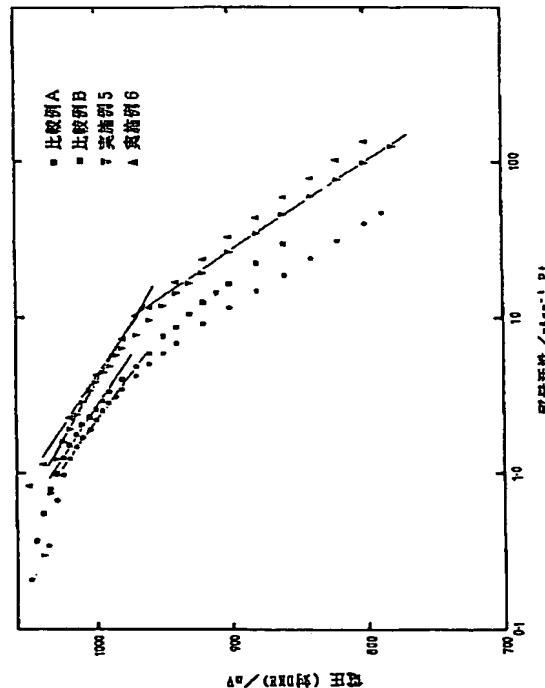
(54)【発明の名称】 改善された触媒材料

(57)【要約】

【目的】 従来の燃料電池用電極触媒よりも高い触媒活性及び失活に対する安定性を有する触媒材料を提供する。

【構成】 貴金属含有大環状化合物前駆体から誘導され、高表面積カーボンに担持された触媒材料であって、前記触媒材料が貴金属をゼロの酸化状態で含むもの。

FP05-0249-
00WA-TD
05.10.18
SEARCH REPORT



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 貴金属含有大環状化合物前駆体から誘導され、高表面積カーボンに担持された触媒材料であつて、前記触媒材料が貴金属をゼロの酸化状態で含むもの。

【請求項 2】 前記触媒材料が前記前駆体についての活性化過程の産物である請求項 1 の触媒材料。

【請求項 3】 前記貴金属が白金、パラジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、銀及び金の群から選ばれる請求項 1 又は 2 の触媒材料。

【請求項 4】 前記貴金属が白金又はイリジウムである請求項 3 の触媒材料。

【請求項 5】 前記大環状化合物の大環が N 4 -キレート化合物である請求項 1, 2, 3 又は 4 の触媒材料。

【請求項 6】 前記大環がフタロシアニン又はテトラアザアンヌレンである請求項 5 の触媒材料。

【請求項 7】 前記高表面積カーボンが導電性黒鉛化カーボンである請求項 1 ~ 6 のいずれかの触媒材料。

【請求項 8】 前記カーボンが 0 ~ 2 0 0 0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> の BET 表面積を有する請求項 7 の触媒材料。

【請求項 9】 前記カーボンが 3 0 ~ 4 0 0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> の BET 表面積を有する請求項 8 の触媒材料。

【請求項 10】 前記貴金属の負荷 (loading) が前記カーボン担体の 0. 0 5 ~ 2 0 wt% である請求項 1 ~ 9 のいずれかの触媒材料。

【請求項 11】 前記貴金属の負荷が、前記カーボン担体の 0. 1 ~ 1 0 wt% である請求項 10 の触媒材料。

【請求項 12】 請求項 1 ~ 1 1 のいずれかの触媒材料で被覆した電極を少なくとも 1 つ有する燃料電池。

【請求項 13】 請求項 1 ~ 1 1 のいずれかの触媒材料で被覆した電極。

【請求項 14】 貵金属大環状化合物を水又は有機溶媒に溶解して溶液を作り、導電性カーボンをこの溶液に加え、前記大環状材料を前記カーボン担体に吸着させ、このカーボンに担持された大環状材料を分離することを含む、カーボンに担持された貴金属含有大環状化合物前駆体を請求項 1 ~ 1 1 のいずれかの触媒材料に調製する方法。

【請求項 15】 前記溶液を前記カーボンを加えた後 1 ~ 1 6 時間攪拌する請求項 1 4 の方法。

【請求項 16】 炭素に担持された貴金属含有大環状化合物前駆体を活性化して請求項 1 ~ 1 1 のいずれかの触媒材料にする方法であつて、前記活性化は前記金属の酸化状態を変化させ、前記方法は酸性電極中に浸漬されている前記カーボンに担持された大環状化合物前駆体を備えた電極に負荷された電圧をくりかえし掃引することを含む方法。

【請求項 17】 前記負荷された電圧が 0. 0 5 ~ 2. 0 V である請求項 1 6 の方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、改善された触媒材料に関する。より詳しくは本発明は、燃料電池に特に重要な触媒材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 燃料電池においては、水素、炭化水素又は酸素含有燃料例えばメタノール等の燃料は、燃料電極（アノード）で酸化され、酸素はカソードで還元される。アルカリ性又は酸性でありえ、又液状又は固体状態でいう電解質は電極と接触し、この電極は電解触媒で被覆されていてよい。そのような燃料電池用電極触媒について多数の提案がされている。

【0003】 リン酸燃料電池（P A F C）は濃リン酸の電解質によって、一般には 1 8 0 °C ~ 2 2 0 °C の温度で作動する。カソード又はアノードに用いられるどんな材料も燃料電池が作動する温度で安定でなければならないし、リン酸の存在下で相当な活性を保持しなければならない。

【0004】 陽子交換膜燃料電池（P E M F C）は他の型の酸性電解質燃料電池であり、この場合電解質は固体陽子伝導性ポリマーである。P E M F C は一般には約 8 0 ~ 1 0 0 °C で操作される。

【0005】 P A F C は商業化に最も近い型の燃料電池であり、多数の公開実験装置がある。特に、炭化水素燃料の輸入を削減し発電から汚染性廃棄物を削減するようにとの大きな経済的及び環境保護の観点からの圧力が存在する日本では多数の公開実験装置がある。P A F C が数メガワットの多用途発電市場において、又 5 0 ないし 1 0 0 kw の範囲の熱と電力の組合せ、即ち共発生システムとして、用途を見出すことをもくろんでいる。P E M F C は P A F C よりも高い電力密度出力を提供でき、より低い温度で効率的に操業できる。それ故この型の燃料電池の公開実験装置は、種々の用途での評価のために建設されつつある。自動車類からの汚染性廃棄物に対する継続的関心のため将来の燃焼エンジンの使用が制限されるかも知れない米国において、この型は特に興味が持たれている。

【0006】 しかしながら、多数の人がこれらの燃料電池は公開実験段階を越えそうにないと考えている。何故なら、電力出力が所要の資本コストに対して低過ぎるからである。P A F C 及び P E M F C の両方において電力出力が制限されるのは一部には、カソード触媒の活性と耐久性が低いからである。カソード触媒活性及び安定性が増せば、同じ効率でもより高い、持続性の電力密度を得ることができる。従って単位電力あたりの資本コストは、性能の向上に比例して減少する。カソード触媒のコストの、燃料電池 1 セットのコストに占める割合は小さいので、この 1 セットの電力密度を増せば、触媒それ自体のコストに対する全体の割合からすれば、単位電力あ

たりの資本コストは減少する。従って、性能の改善されたカソード触媒は単位電力あたりの全資本コストを減らすのに非常な価値があるであろうことは広く認められている。

【0007】改善された触媒活性の必要性に加えて、これら触媒を含む電極が燃料電池の耐用期間を通じてこの高い活性を維持し、理想的には性能の減退を起こさないことが非常に重要である。

【0008】酸性電極、例えばP A F C及びP E M F Cを持つ燃料電池用電極用の「標準の」触媒構造は、高表面積白金黒、即ち、金属粉末、又は導電性カーボン基体材料の広い表面に担持されたものとしての白金それ自体又はその合金から成ることが燃料電池触媒の分野では容認されるようになった。最も活性な触媒は、高表面積導電性カーボンに担持されており、複雑な白金溶液化学を含む技術により作られる。その技術の多数は特許方法となっている。

【0009】例えばH. Petrow 及びR. Allenの開示する方法(米国特許No. 3, 992, 512)では、非常に小さなコロイド状白金粒子が溶液からカーボン担体上に吸着される。非常に小さな、 $15 \sim 30 \text{ \AA}$ の白金の微細晶が炭素中で形成され、これらは非常に活性の高い触媒を提供する。一般的な周期率表第3～8族の金属のPtとの合金触媒は、最も普通には、カーボン触媒上に予め形成された白金の上に塩基性金属を吸着させ、次いで $700^{\circ}\text{C}$ を越える温度で合金を形成することにより形成される。これら材料は、純粋な白金触媒よりも高い活性を持ち、P A F Cのような酸性電極燃料電池に用いるのに開発された最も活性な触媒である。そのような合金材料は米国特許No. 4, 447, 506に開示されている。

【0010】ここで「活性」なる用語を定義しておくのが適当である。活性は、触媒を電極に組み込んだとき、与えられた電圧(即ち、効率)で、触媒から得られる最大電流を電極中の触媒の重量で除したもの、と定義される。従って、それは「質量活性(mass activity)」としても知られている。従って、異なる触媒を比較するとき、活性の増加は、同じ活性触媒金属含量についての電流密度増加と関連づけられる。

【0011】先行技術においては、純粋な酸素を反応体として $180^{\circ}\text{C}$ で $100\%$ リン酸中で酸素還元カソードとして評価したとき、カーボン触媒に担持された最も活性な白金触媒は、S H E(標準水素電極)に対して $900\text{mV}$ で $30 \sim 40 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pt}$ の活性を有する(例えばP. Ross, Precious Metals 1986, International Precious Metals Institute, Allentown, PA, 1986, p355 ~ 363, F. Luczak, D. Landsman, USP 4,447,506参照)。合金については、最も活性なPt合金触媒は $50 \sim 60 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pt}$ と報告されている(前述の文献にも報告されている)。

【0012】実際の燃料電池の運転の間、電池は一定の電流密度出力で運転される。従って、高い効率と電力出力を維持するために、できるだけ高く、安定した電池電圧を維持するのが望ましい。この白金触媒を含むP A F Cのカソードの電圧性能は、一般に運転 $1000$ 時間あたり $1 \sim 10 \text{ mV}$ の速度で減衰して行く。

【0013】この減衰の理由は一部は焼結による。この場合、活性触媒粒子は、表面移動又は溶解/再沈殿により合着して有効表面積を減じ、従って活性を減ずる。白金が電解質中に溶解してカソードから恒久的に失われるということもありうる。ある報告(J. Aragane, J. Electrochemical Society, vol. 135, 844, 1988)によると、P A F Cを $4, 500$ 時間運転したときカソードの白金含量の $60\%$ は溶解により失われている。この白金電極触媒活性の喪失は、燃料電池において出合う最も深刻な技術問題である。

【0014】P A F Cの温度、圧力及び電位を上げると触媒の失活過程を促進する。

【0015】従って安定性の良好な活性触媒の開発が非常に望ましい。多数の試みがなされて来た。

【0016】燃料電池触媒として多年にわたり金属含有大環式化合物が研究されて来た。これらの研究は殆ど専ら塩基性金属の大環式化合物の使用に集中している。大環式化合物は9又はそれ以上の原子(全てが異原子である場合を含む)及び3又はそれ以上の結合(ligating)原子を有する環状化合物、と定義される(Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G. A. Nelson, Plenum Press, New York & London, 1979)。金属大環

式化合物の中には、フタロシアニン類、ポリフィリン類及びテトラアザアンヌレンのようなN4-キレート化合物がある。

【0017】これらの材料の中には、水酸化カリウムのようなアルカリ性電解質中で燃料電池用カソードとしての用途を見出しているものもあるが、活性及び特に安定性に関するそれらの性能は、もっと広く用いられている酸性電解質燃料電池に用いるのは不適当であった。実際、通常用いられている運転温度条件及び電解質濃度の下で酸性電解質燃料電池において、この種の材料が実際の用途を持っている例は全くない。

【0018】G B 2, 164, 785 Aは、触媒材料として遷移金属フタロシアニン化合物を使用することを開示している。電解質として6Mアルカリ性水酸化カリウムを用いると共にカソードとして白金フタロシアニンを使用することが述べられている。Van Veen et al. (Electrochimica Acta, vol. 24, p921 ~928, 1979)は、Pt, Pd, Ru, Fe, CO, Mn及びZnの多数の大環状化合物を電解質として $\text{H}_2\text{SO}_4$ 又はKOHとして用いた場合の活性について論じている。更に、Van Veen et al. (Ber Bunsenges Phys. Chem., vol. 85, p. 6

vol. 77, p. 2827～2843, 1981) は、多数の他の大環状化合物の活性測定結果を示している。

【0019】それらの例の中の1つにイリジウム(III)メソーテトラ(p-イソプロピルフェニル)ポルフィリンクロライドがある。これは熱処理の後、850mVで、電解質を4MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として23°Cで酸素還元活性2.2mA·mg<sup>-1</sup>(触媒)を示している。NL8003387はカーボンに担持されたイリジウム(III)メソーテトラ(p-イソプロピルフェニル)ポルフィリンクロライド電解触媒材料を開示している。このものは、酸素還元活性が850mVで2.0mA·mg<sup>-1</sup>(触媒)であり、1.0mA·cm<sup>-2</sup>で16時間運転した後10mVの触媒損失が起きたことが述べられている。

【0020】Yeager et al, (DOE Report October 1984 LBL-18542) は、電解質としてリン酸を用いるカソード用として高表面積活性炭に担持されたμ-オキソジ(鉄(III))メソーテトラ(p-メトキシフェニル)ポルフィリン触媒材料を開示した。85%リン酸中、100°Cで酸素を還元体として評価したところ900mVでの活性は、最高5.0mA·mg<sup>-1</sup>(鉄)に達している。

【0021】この触媒を含むカソードを、たった100°Cで、電流密度100mA·cm<sup>-2</sup>で7.5時間運転したところ、60mVの性能減退が生じたことが報告されている。この性能は、酸性電解質の大環状材料について報告されたものの内で最高の部類に属するが、性能減退速度がまだ大き過ぎて、全く使用に耐えない。更に、この材料は100°Cを越える温度では不安定であり、そのようなものとして、180°Cを越える温度で運転する実際のリン酸燃料電池には、全く適用できない。

【0022】これら全ての先行技術において、実際の触媒は大環状化合物自体であり、これは中心金属原子種が酸化された形、即ち、ゼロより大きい原子価状態にあることで特徴づけられる。触媒の活性と耐久性を改善しようとして、先行技術材料に不活性雰囲気熱処理がなされた。そのような処理は、大環状化合物を部分的に分解して触媒と担体との間のより密な相互作用を形成するという明らかな効果を有する。この処理は確かに耐久性のあるそして(時には)より活性な触媒を生ずるが、これらの触媒でさえもリン酸燃料電池条件の下では良好な活性と安定性を示さない(Yeager, 上記参照)。この材料は、金属の化学状態を変えるための活性過程を経由させられるのではない。このことはK. Wiesener et al (Mater Chem. Phys., vol. 22, p. 457, 1989) が論じている。

【0023】全ての先行技術材料よりも高い、燃料電池反応に対する触媒活性を示し、しかも全ての先行技術材料に較べて、酸性電解質中で、より高い安定性をも示す新しい触媒材料を我々は発明した。

#### 【0024】

【課題を解決するための手段】高表面積カーボンに担持

された新しい触媒材料は、貴金属含有大環状化合物の前駆体から誘導しうる。前記前駆体は、触媒金属の化学状態を改変して貴金属触媒材料を生ずる活性化過程を経由する。

【0025】従って本発明は、貴金属含有大環状化合物前駆体から誘導され、高表面積カーボンに担持された触媒材料であって、酸化状態がゼロの貴金属を含むものを提供する。

【0026】好ましくは前記前駆体材料は、酸化状態がゼロの貴金属を含む触媒材料を与える活性化過程を経由する。

【0027】本発明は又、本発明の電極触媒材料で被覆した少なくとも1つの電極を有する燃料電池を提供する。

【0028】本発明は、更に本発明の触媒材料で被覆した電極を提供する。

【0029】適当な金属は白金属、Pt, Pd, Ru, Os, Rh, Ir並びに金及び銀である。好ましくは貴金属は白金とイリジウムである。大環状化合物はN4キレート化合物でありえ、好ましくはフタロシアニン、ポルフィリン、又はテトラアザアンヌレンである。最も好ましくは、前記大環状化合物はフタロシアニン又はテトラアザアンヌレンである。

【0030】適当なカーボン担体は商業的に入手できるような種類のものである。それらは、本発明に用いるために特別に調製してもよい。好ましいカーボンは高度に導電性の油炉ブラック及びアセチレンブラックである。前記カーボン担体は主としてアモルファスであるか又は黒鉛質である。それらは商業的に生産されてもよいし、又は特別に処理して黒鉛質としての性質を増大してもよい。特に好ましいのは黒鉛化したカーボンである。カーボン担体材料のBrunauer, Emmet and Teller(BET)表面積が0～2000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、例えば30～400m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>である。

【0031】貴金属大環状化合物の負荷は、カーボン担体の0.1～7wt%でありえ、好ましくは0.1～3wt%である。

【0032】貴金属の負荷はカーボン担体の0.05～2.0wt%でありえ、好ましくは0.1～1.0wt%である。

【0033】本発明は、更にカーボンに担持された触媒材料前駆体を調製する方法を提供する。この方法は貴金属大環状化合物を水又は有機溶媒に溶解して溶液を作り、この溶液にカーボンを加え、大環状材料を前記カーボン担体に吸着させ、カーボンに吸着された大環状材料を分離することを含む。

【0034】好ましくは、大環状材料の吸着を助けるために攪拌が行われる。それは好ましくは1～16時間維持される。本発明方法において、貴金属大環状化合物を1.3～1.6モル濃度の硫酸に溶解し、溶液を形成するの

が好ましい。

【0035】カーボンに維持された大環状前駆体は、本発明方法によっても又は既知のどんな方法によっても作ってよい。

【0036】本発明は、更に前駆体材料を活性化して本発明の触媒材料を製造する手段であり、その場合、金属原子種の酸化状態が変する手段を提供する。この手段は、酸性電極に浸漬された、カーボンに担持された大環状触媒前駆体を有する電極に電圧をかけ、一定の限度範囲内にあるこの電圧を一定の回数くり返しかけることからなる。

【0037】大環状前駆体材料を有する電極は、従来法で調製しうる。これは、一般にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のような疎水性材料の懸濁液中に前記材料を分散し、PTFEで防水したグラファイト紙又はカーボンクロスのような基体をこの分散液で被覆し、この被覆した基体を、酸素含有雰囲気、例えば空気又は不活性雰囲気、例えば窒素中で焼結させることを含む。

【0038】本発明においては、高められた温度のリン酸中で動的水素電極(dynamic hydrogen electrode)(DHE)に対して0.05~2.0V好ましくは0.5~1.2Vでかかっている電圧を少なくとも10回掃引することにより、大環状触媒を含む電極を活性化して活性材料を製造するのが好ましい。しかしながら、電極の組立てが必要でない大環状前駆体材料を活性化させる他の方法、例えばスラリー又は県濁液の電気化学的電池の使用、ガスバージしつつの熱濃酸中への浸漬及びガス相熱処理又は調節された1又は複数の雰囲気中の処理を用いてもよい。

【0039】この触媒材料は燃料電池中で酸素還元用カソード又は水素酸化用アノードとして用いられる。もしこの材料が燃料電池のアノードとして用いられるなら、水素燃料は小割合の、例えば5 vol%までの一酸化炭素を含んでいてもよい。

【0040】本発明の材料は、P AFC及びPEMCにおいて特別な用途を持っており、ここでは前者における使用に関して詳細に述べたが、この材料は他の燃料電池において又は他の応用、例えばバッテリーの電極もしくは他の化学過程での触媒としての用途を持つことは、我々にとって明らかである。

【0041】

【実施例】本発明を、以下の例で詳細に述べるが、これらは単なる例であって、本発明を制限するものではない。各触媒例は、上に概説した方法に従ってテスト電極を作るのに用いた。

【0042】「活性」、「電気化学的金属面積(ECA)」、「比活性」及び「耐久性」は、以下の説明文中に含まれる方法に従って測定した性質のことを行う。用いた「ガス拡散電極」は、触媒をPTFEと混合し、これを防水グラファイトペーパーに塗り、そして当業界で

通常行われているように焼結することにより調製される。加えて、PTFEの使用量が充分低くて、電極構造体が180°Cの電解質で充分に潤滑するような他の種の電極も用いられる。これは「浸水電極(flooded electrode)」として知られており、H. Kunz and G. Gruver (J. Electrochemical Soc., vol. 122, p. 1279, 1975)

及びP. Stonehart and P. Ross (Electrochim Acta, vol. 21, p. 441, 1976)による文献中に記載されている。

【0043】活性は、存在する触媒材料の単位重量あたりの酸素還元能力の尺度であり、しばしば質量活性(mass activity)と呼ばれる。180°Cで100%のリン酸電解質を用い、反応体として大気圧の酸素と空気を用いて、電気化学的半電池を用いて種々の電流密度での過電圧を測定する。

【0044】動的水素基準電極(DHE)に対する一連のIR(内部抵抗(internal resistance))のない電位でのテスト電極を通じて流れる電流を測定する。そして電極中に存在する金触媒材料又は白金金属のmgあたりmAで表わした質量活性を、選択した電位に対して計算し、IRのない電極電位に対してプロットすることができる。「ガス拡散」及び「浸水」型のいずれの電極も質量活性の測定値を得るために用いられる。浸水電極を用いる利点は、電極上に存在する全ての触媒材料が電解質で湿っており、それ故に活性測定に利用されるということである。これは異なる触媒材料の活性の比較をより良く行うことを可能にする。

【0045】ガス拡散電極に関しては、質量活性の対数に対する電位のプロットは直線領域を示す。これは「ターフェル領域(Tafel region)」として知られ、純粋に、触媒輸送効果(catalytic kinetic effect)により支配される。「ターフェルスロープ(Tafelslope)」として知られるその勾配値は、触媒の性質及び運転条件如何にかかわり「x」で表わしうる。

【0046】浸水電極については、一般に同じプロット中に2つの異なる直線領域が観測される。1つは比較的低い電流密度とろに現われ、勾配「x」と同じ値をとり、他は比較的高い電流密度のところに現われ一般に「2x」の値をとる。これは浸水電極中の活性触媒へのガス移行に対する抵抗からの寄与による。浸水電極の与えられたいずれの電位でもそこでの真の質量活性の測定は、勾配「x」の当該電位への外挿によって得ることができる。

【0047】「電気化学的金属面積(ECA)」は電極上の白金金属触媒の暴露表面積の尺度であり、 $m^2 g^{-1}$  Ptで表わされる。このECAは、S. Gilman, J. Electroanal. Chem., vol. 7, p. 382, 1964に記載された方法で測定しうる。この方法はサイクリックボルタメトリーを用いて、水素発生に近い電圧等で活性触媒表面上に水素の単層皮膜を析出したりはがしたりすることに基づいている。水素吸着は、電極触媒材料を含む充分に湿つ

た電極上で測定する。水素吸着と関連づけられた電荷を測定し、 $1\text{cm}^2 \text{P}_t = 210 \mu\text{C}$  ( $\text{C}=\text{クーロン}$ ) なる関係を用いて、触媒の電気化学的面積を測定する。

【0048】触媒材料の質量活性を増す1つの方法は、触媒の有効表面積を増すこと（例えば粒度を減らすこと）であろうと考えられよう。この段階では、これは必ずしも触媒表面の固有活性（intrinsic activity）が変わったことを意味するものではない。質量活性を増す他のアプローチは、当該表面の固有活性を実際に増すことである。これは「比活性」として知られ、上のようにして測定された、活性触媒金属の単位表面積あたりの有効な酸素還元電流として表わされる。それは、触媒表面の  $\mu\text{A}\text{cm}^{-2}$  で表わされ、質量活性を電気化学的金属面積で除して得られる。これは、異なった表面の触媒活性の基本的尺度である。

【0049】より現実的な燃料電池運転条件の下での触媒材料のより長期的な、耐久期間の評価をするために、促進「耐久」試験が開発された。電極構造中の変化及び電解質への湿潤の程度は除けるし、触媒の安定性による性能変化のみが観察されるので、浸水ガス拡散電極を使用するのが再び便利である。耐久性の測定は、反応体として純粋な酸素を用い、 $180^\circ\text{C}$  の 100% リン酸中で電極に定電流負荷（即ち、固定電流密度）をかけ電極電圧の経時変化を記録することにより行なう。これらの運転条件は、実際の燃料電池の運転の条件よりも厳しいので、そのようなものとして、この試験は、燃料電池系の実際の設計寿命よりも短い期間での触媒の耐久性について適切な情報を与える。

#### 【0050】I. 酸素還元反応に対する電極の活性

##### 【0051】（実施例1）

（白金フタロシアニンから誘導される白金触媒）用いた調製法は G B 2, 164, 785 A に記載された沈殿法であった。触媒材料の白金フタロシアニン前駆体（白金含量 0.87 wt%）を室温で  $18.4\text{M}$  硫酸 ( $25\text{cm}^3$ ) に白金フタロシアニン (0.068 g) を溶解することにより調製した。この溶液を攪拌し黒鉛化シャウイニガンカーボン (ShawiniganCarbon) 2.0 g、B E T 表面積が  $55\text{m}^2\text{g}^{-1}$  のアセチレンブラックカーボン（非黒鉛化シャウイニガンカーボンは、Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA から入手できる。）を加えて粘稠なスラリーを形成し、これを 15 分間攪拌した。攪拌を約 30 分間続け、その間に水  $30\text{cm}^3$  を滴々加え、スラリーを氷浴で冷却した。室温での冷却を更に 1 時間続けた。次いでこのスラリーを濾過し、上層液の pH が 6 となる迄水で洗浄した。生じた濾過した触媒材料前駆体を  $105^\circ\text{C}$  で乾燥した。

【0052】上記従来法を用いて 30 wt% PTFE を有する疎水性ガス拡散電極をこの大環状触媒材料から調製した。電極の調製は空気中  $350^\circ\text{C}$  で 15 分間熱処理することにより完了した。電極を電気化学的半電池中に置き、 $180^\circ\text{C}$  の 100% リン酸電解質の条件下で電極サンプルのガス側に空気を降下させつつ DHE 基準電極に対する  $0.05 \sim 1.20\text{V}$  の負荷電圧を少なくとも 10 回掃引することにより、活性測定の前に電極を活性化した。

##### 【0053】（実施例2）

（イリジウムフタロシアニンから誘導されるイリジウム触媒）実施例 1 に述べた方法を用いて、触媒材料用イリジウムフタロシアニン前駆体を 3.5 wt%、Ir を 0.62 wt% 含む触媒前駆体材料を調製した。電極を、実施例 1 で述べたのと同様にして活性化して活性化触媒材料を調製した。

##### 【0054】（実施例3）

（白金フタロシアニンから誘導される白金触媒）本発明方法に従って、触媒材料用白金フタロシアニン前駆体を調製した。白金フタロシアニン (0.064 g) を  $14\text{M}$  硫酸 ( $50\text{cm}^3$ ) に溶解した。乾燥した黒鉛化シャウイニガンカーボン (2.0 g) をこの溶液に加えてスラリーとし、これを室温に保って 16 時間攪拌した。このスラリーを濾過し、 $14\text{M}$  硫酸 ( $50\text{cm}^3$ ) で洗浄し、次いで上層液の pH が 5.5 ~ 6 となるまで、脱イオン水で洗浄した。この方法は吸着法であり、この触媒を分析したところ（放射分光学による）  $\text{P}_t = 0.64\text{wt\%}$  であった。

【0055】上記実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を調製し、活性化を行なった。

##### 【0056】（実施例4）

（イリジウムフタロシアニンから誘導されるイリジウム触媒）実施例 3 に述べたのと同じ方法で Ir 添加量 0.22 wt% の、カーボンに担持したイリジウムフタロシアニン材料を調製した。この触媒を実施例 1 と同様にして活性化した。

【0057】実施例 1, 2, 3 及び 4 の電極について、 $180^\circ\text{C}$  で 100% のリン酸を電解質として、酸素還元に対する活性を上述のようにして試験した。得られた  $\text{mA mg}^{-1}$  (白金属金属) で表わした電流密度に対する電圧の分極曲線を図 1 に示す。

【0058】DHE に対する、そして  $180^\circ\text{C}$  の 100% リン酸電解質での酸素還元に関する実施例 1, 2, 3 及び 4 の電極の質量活性を下記表 1 に示す。

##### 【0059】

【表 1】

実施例	触媒前駆体	分析		質量活性	
		(wt%金属)	(mA $mg^{-1}$ 前駆体、 850mVで)	(mA $mg^{-1}$ 前駆体、 900mVで)	
1	白金フタロシアニン	0.87% Pt	9.5	12.0	
2	イリジウムフタロシアニン	0.62% Ir	11.5	16.0	
3	白金フタロシアニン	0.64% Pt	13.0	16.0	
4	イリジウムフタロシアニン	0.22% Ir	14.6	46.0	

【0060】上記表1の結果は、850mVでのmA $mg^{-1}$ （大環状触媒前駆体）で表わした活性は、酸性電解質中で評価した全ての先行技術の大環状化合物ベースの触媒の活性よりも優れていることを示している。更に実施例3、4の、本発明方法で調製された触媒は、当技術分野で一般に行なわれている沈澱法で調製した実施例1及び2の触媒よりも優れている。

#### 【0061】（実施例5）

（白金フタロシアニンから誘導される白金触媒）本発明の対象である新しい触媒材料の他の例を本発明で開示した本法により製造した。白金フタロシアニン（1.234 g）を14M硫酸（1000cm<sup>3</sup>）に溶解した。BET表面積25.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>を有する乾燥した黒鉛化Ketjen black EC300J（商標）カーボン（4.0 g）（未黒鉛化KetjenblackはAkzo ChemieNederland bv, Amersfoort, Netherlandsから入手可能）を前記溶液に加えてスラリーとし、これを室温で16時間攪拌した。このスラリーを濾過し、14M硫酸（50cm<sup>3</sup>）で洗浄し、次いで脱イオン水で上層液がpH 5.5～6.0となる迄洗浄した。こうして製造した材料を空気中105℃で乾燥した。この調製法は吸着法であり、触媒前駆体を分析したところPt 4.7 wt%であった。

【0062】ガス拡散電極の組立てに通常用いられるよりも多量である電極中10%PTFEを用いて、上述のように白金フタロシアニン材料を用いて、浸水型電極を組立てた。加えて、電極の調製は窒素中300℃で焼結させることにより完了した。

【0063】窒素ガスを電極のガス側に流しつつ930分の間に30mVs<sup>-1</sup>の速度で0.05Vと1.05～1.35Vの値との間で電圧を掃引することにより、上記の型の多数の電極を100%リン酸中180℃で活性化した。次いで、酸素を反応体ガスとして用いて電流密度及び過電圧の測定を行なった。

【0064】触媒材料によって示される活性に対する種々の比較的高い電圧限界の効果を図2に示す。高いプラス電圧で掃引する程、生ずる活性触媒材料の質量活性が増すことが、このデータから明らかである。図2には、

0.05Vと高いプラス電位の間で電圧を循環させる活性化段階を行なう前に測定した前駆体材料を含む電極の活性を示す。これは白金が+2の酸化状態にする白金フタロシアニンを含む前駆体材料は、酸素還元に対して活性が非常に低いことを示している。

#### 【0065】（例6）

20 （白金テトラアザアンヌレンから誘導される白金触媒）テトラアザアンヌレン大環状化合物前駆体を用いて、本発明が開示する方法に従って、本発明の対象である新しい触媒材料の他の例を製造した。〔ジベンゾ[b, i]1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデシナト〕白金（II）（Pt TADA）0.06 gを14Mリン酸15.0cm<sup>3</sup>に溶解した。乾燥した黒鉛化シャウニゲンアセチレンブラックカーボン1.0 gをこの溶液に加えてスラリーとし、これを室温に保ち16時間攪拌した。このスラリーを濾過し14M硫酸5.0cm<sup>3</sup>で洗浄し、次いで上層液のpHが5.5～6.0になる迄脱イオン水で洗浄した。こうして作った材料を空气中で105℃で乾燥した。この調製方法は吸着法であった。触媒前駆体を分析したところPt 2.2 wt%であった。30 wt% PTFEを用い空気中350℃で焼結することによりガス拡散電極を調製した。

【0066】試験電極のガス側に窒素を流下させつつ、上限電位をDHEに対して1.20Vとして掃引することにより、上述の如くして電極を活性化した。ガス拡散電極として組立てられていたが、電気化学的測定をしたところ、電極の構造は、活性化の間充分に浸水しており、それ故浸水電極型挙動をしていたことがわかった。

#### 【0067】（比較例A）

（従来法で調製された白金触媒）現在燃料電池に用いられている従来の白金触媒材料を以下のようにして調製した。シャウニゲンアセチレンブラックカーボン450 gを水クロム60℃で5分間かけて添加しスラリーを作った。重炭酸ナトリウム116.5 gを水700cm<sup>3</sup>に溶解した溶液をこのスラリーに加え、これを5分間攪拌し、その後100℃に30分間加熱した。塩化白金酸としての白金（50 g）を水2000cm<sup>3</sup>に溶解した溶液

をこのスラリーに12分間かけて添加した。このスラリーを2時間沸騰させ、次いで90℃に冷却した。1%ホルムアルデヒド溶液(1400cm<sup>3</sup>)を加え、この溶液を更に1時間沸騰させ、その後濾過し、可溶性塩化物イオンを水で洗浄した。次いでこのようにして製造した白金触媒材料を105℃で乾燥した。この触媒を分析したところPt 9.73wt%であった。

## 【0068】(比較例B)

(白金／ニッケル合金触媒)米国特許No. 5, 06  
8, 161に記載された方法に従って、白金とニッケルを含む技術水準の合金をPt 添加量10wt%として調製した。シャウニギンアセチレンブラック4.4.1gを脱イオン水2000cm<sup>3</sup>に加え、15分間攪拌して均質なスラリーを作った。このスラリーに重炭酸ナトリウム15.49gを加え、5分間攪拌した。このスラリーの温度を100℃に上げ30分間沸騰させた。塩化白金酸としての白金5.0gを脱イオン水60cm<sup>3</sup>に溶解した溶液をスラリーに表面下で5分間かけて添加した。硝酸塩(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 4.46g)としてのニッケルO.9gを脱イオン水50cm<sup>3</sup>に溶解した溶液を10分かけて加えた。このスラリーを更に2時間沸騰した。

【0069】ホルムアルデヒド3.9cm<sup>3</sup>を39cm<sup>3</sup>に希釈した溶液を10分かけて加えた。このスラリーを更に60分間かけて沸騰し、次いで濾過して上層液を除

き、脱イオン水で洗浄して可溶性塩化物を除いた。この塩化物のないフィルターケーキを湿分含量が2%未満となるまで、80℃で真空乾燥した。次いでこの材料を流通する窒素雰囲気中930℃の温度に加熱し、この温度に60分保ち合金を形成した。こうしてPt 9.69wt%、Ni 1.65wt%でPt:Ni原子比が64:36の触媒を得た。

【0070】比較例A及びB並びに実施例5の浸水電極を上述のようにして組立てた。例5の電極を、上述のようにして、即ち、DHEに対して1.32Vの電位で掃引して活性化した。実施例5及び6並びに比較例A及びBの電極を、100%リン酸中180℃で酸素還元活性について評価した。試験の間にどんな金属が失なわれたかを説明するための試験の後電極のPt分析を用いて質量活性を計算した。得られた質量活性に対する電圧の分極曲線を図3に示す。

【0071】上述のように、電流密度(又は質量活性)の対数に対して電圧をプロットすると、浸水型電極は2つの直線部分を持つ分極曲線を示す。低い電流部分の直線勾配を、選択された測定電圧900mVに外挿すると、質量活性又は比活性として種々の型の触媒の直接の比較ができる。外挿結果を表2に示す。

## 【0072】

## 【表2】

例	質量活性 (mAcm <sup>-2</sup> Pt, 900mVで)
比較例A	(Pt) 33
比較例B	(Pt/Ni) 53
実施例5	(PtPc) 103
実施例6	(PtTADA) 75

【0073】表2のデータから見られるように、比較例A及びBについて外挿した質量活性は、従来の技術水準の炭素に担持された純白金及び白金ベースの合金触媒について上に述べた値とよく一致する。

【0074】図3及び表2に示された結果は、本発明の触媒は、質量活性において、従来の技術水準の白金属合金触媒に較べて大変に優れていることを示している。

【0075】II. 酸素還元の間の電位損失に対する電極の耐久性

【0076】浸水型電極に組立てた比較例A及びB並びに実施例5を6時間の定電流(定電流密度、負荷)制御の下で、180℃の100%リン酸中で反応体として酸素を用いて耐久性を試験した。電極のガス側に窒素ガスを流しつつ、930分間30mVs<sup>-1</sup>の速度で0.05及び1.05V(対DHE)の間で電位を掃引することにより、実施例5の電極を180℃の100%リン酸中で

活性化した。定電流試験における各ケースにおいて、当初の電位がDHEに対して850~800mVとなるよう負荷を設定した。触媒の失活は、非常に高度に、負荷された運転電位いかんにかかっており、電流密度の持つ効果は比較的小さいということが知られている。

【0077】50mAcm<sup>-2</sup>の負荷で6時間後、比較例Aは130mVの電位低下を生じた。一方同様の負荷で比較例Bは105mVの電位低下を生じた。実施例5は、3.7mAcm<sup>-2</sup>の負荷の下で6時間の間にたったの20mVの電位低下しか生じなかった。

【0078】これらの結果を図4に示す。現在用いられている触媒材料に較べると、本発明の触媒材料は触媒の失活に対して、はるかに大きな抵抗性を持つことを、このデータははっきりと示している。

## 【0079】III. 電解触媒材料の性質

## 【0080】実施例5の活性物質の物理的性質をX線光

電子分光法(XPS)及びサイクリックボルタンメトリーを用いて調べた。これらの両方共、触媒材料の表面の特質を明らかにするためにこの分野の技術者が普通に用いるものである。

【0081】活性触媒の大環状化合物前駆体としての、  
サンプル

**白金フタロシアニン  
大環状前駆体**

**「活性化」Pt触媒の電極**

【0083】酸素還元触媒として用いたとき白金結合エネルギーが73.6eVから71.5eVに移動したのは、白金の酸化状態が(+2)から(0)へ変化したことを見ている。これは実施例5の活性触媒材料が酸化状態(0)の白金を持っていることを示している。

【0084】サイクリックボルタンメトリーは、従来の白金触媒について活性触媒金属表面を測定するために用いられる技術である。ECA測定は、酸化状態(0)の白金金属の暴露表面積の指標を与える。白金(0)のサ

イクリックボルタンモグラムは電位範囲0~0.3V

例	ECA (m²g⁻¹Pt)	比活性 (μAcm⁻²Pt)
比較例A	50	58
実施例5	17	604

【0086】これらのボルタンモグラムから、本発明の触媒材料は、酸化状態(0)の白金を含むけれども、それは、従来の白金(0)触媒と同様の態様で水素を吸着しているのではない。サイクリックボルタンメトリーは、実施例5の触媒は比較例Aに較べてはるかに少ない水素を吸着していることを示している。しかしながら、上に示したように、実施例5触媒が示した質量活性は最も高い。

【0087】表2及びECAから得られる質量活性値を、表面の比活性の決定に用いるならば、表4に示されるような値が得られる。

【0088】従来のカーボン担持白金触媒の比活性は、先行技術に一般に報告されているように(例えば、L.J. Bregoli in *Electrochim Acta*, 23, 489 (1978) を参照) 30~60 μAcm⁻²である。比較例Aは、その比活性がこの範囲に存在することを示している。しかしながら、実施例5は、白金又は白金ベースのいずれの触媒系についても以前に報告された比活性より高い比活性を示している。実際、活性化掃引のプラス電位を1.05及び1.35V(対DHE)の間で変化させることにより、200~600 μAcm⁻²の範囲の比活性が得られている。

【0089】

また、本発明の活性触媒を作るための活性化後の試験電極としての実施例5のXPSは、白金の酸化状態に変化を示した(表3及び図5参照)。

【0082】

【表3】

**Pt4f7/2総合エネルギー**

73.6

71.5

(対DHE)において特異な信号を持ち、これは白金(0)表面上に吸着された水素の単分子層区域の形成に帰せられる。吸着された水素の量は測定でき、これは白金(0)表面積に直接に関連している。図6は、酸素還元触媒として用いた後の比較例A及び実施例5の各サイクリックボルタンメトリーを示す。表4は各ボルタンモグラムから計算したECAを示す。

【0085】

【表4】

【発明の効果】これらの予期せざる結果の説明が何であれ、本発明の材料は、酸化状態がゼロの白金の一形態であり、これは上に示したように従来法によって調製された白金(0)とは非常に異なる性質を示す。そしてその特徴は技術水準の材料と較べて燃料電池運転条件下での高められた安定性及び比較的大きな質量活性である。これは、より高い出力性能とより長い運転寿命という利益に導びくものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1~4の触媒についてのmAmg⁻¹(白金属)で表わした電流密度に対する電圧の分極曲線を示すグラフ。

40 【図2】種々の掃引上限電位で得られた実施例5の触媒材料の質量活性に対する電圧(対DHE)分極曲線を示すグラフ。

【図3】実施例5及び6並びに比較例A及びBの触媒材料の質量活性に対する電圧(対DHE)の変化を表わすグラフ。

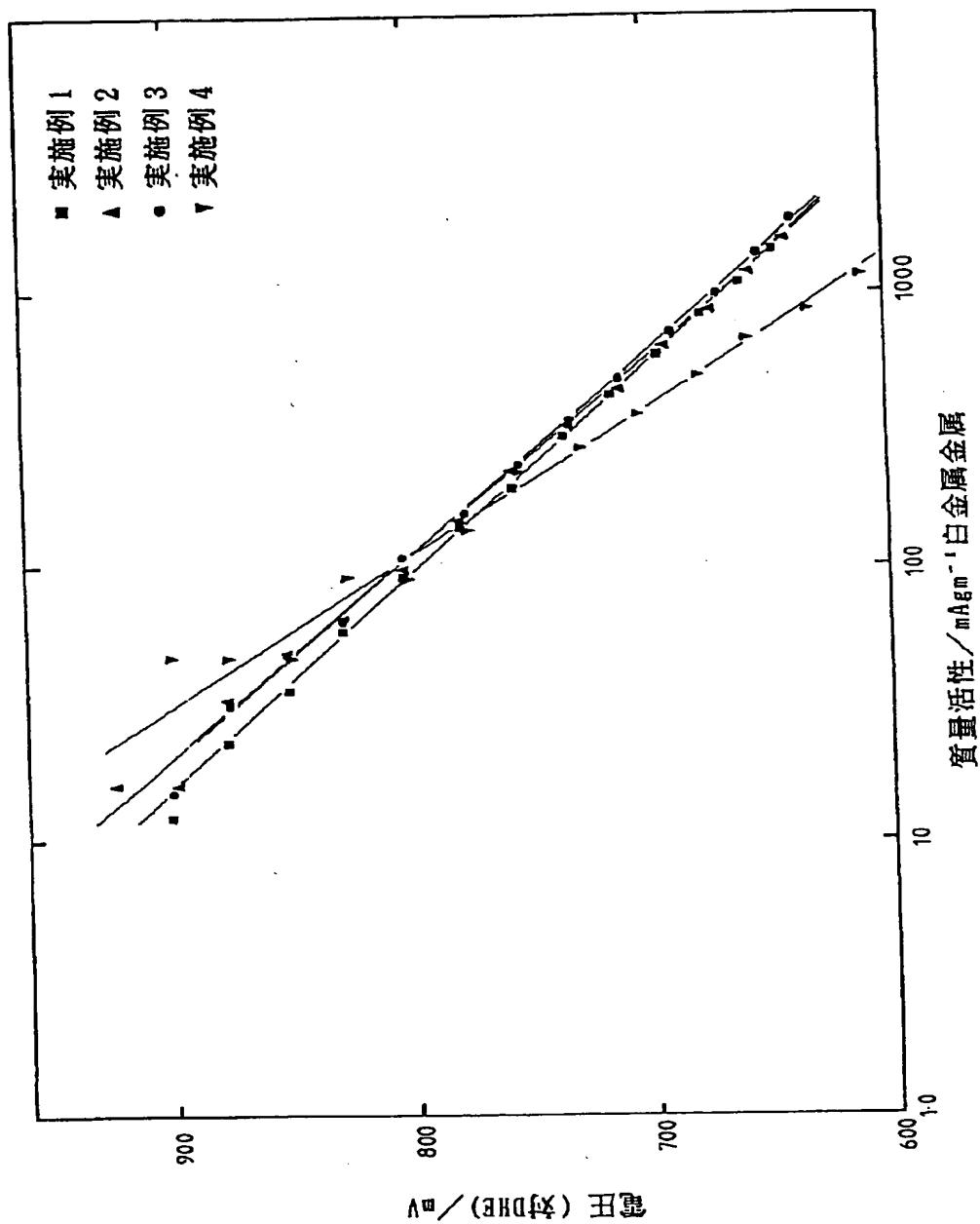
【図4】比較例A、B及び実施例5の触媒材料を浸水電極に組立て定電流負荷をかけたときの各電極の時間経過に対する電圧降下の変化(耐久性)を示すグラフ。

50 【図5】実施例5の触媒材料の活性化前後における結合エネルギー状態を表わすグラフ。

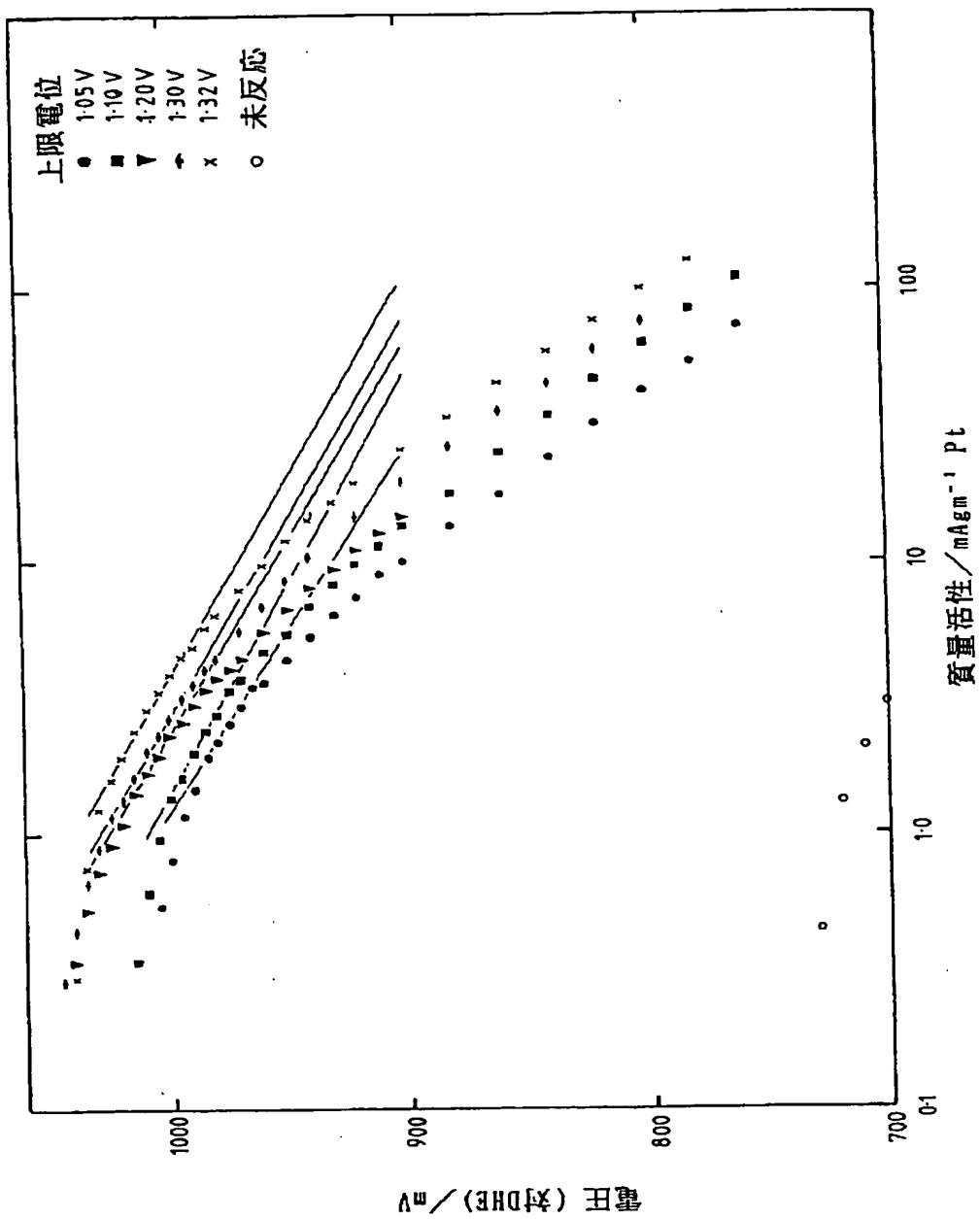
【図6】酸素還元触媒として使用した後の比較例A（図6（A））及び実施例5（図6（B））の触媒材料のサ

イクリックボルタンメトリー。

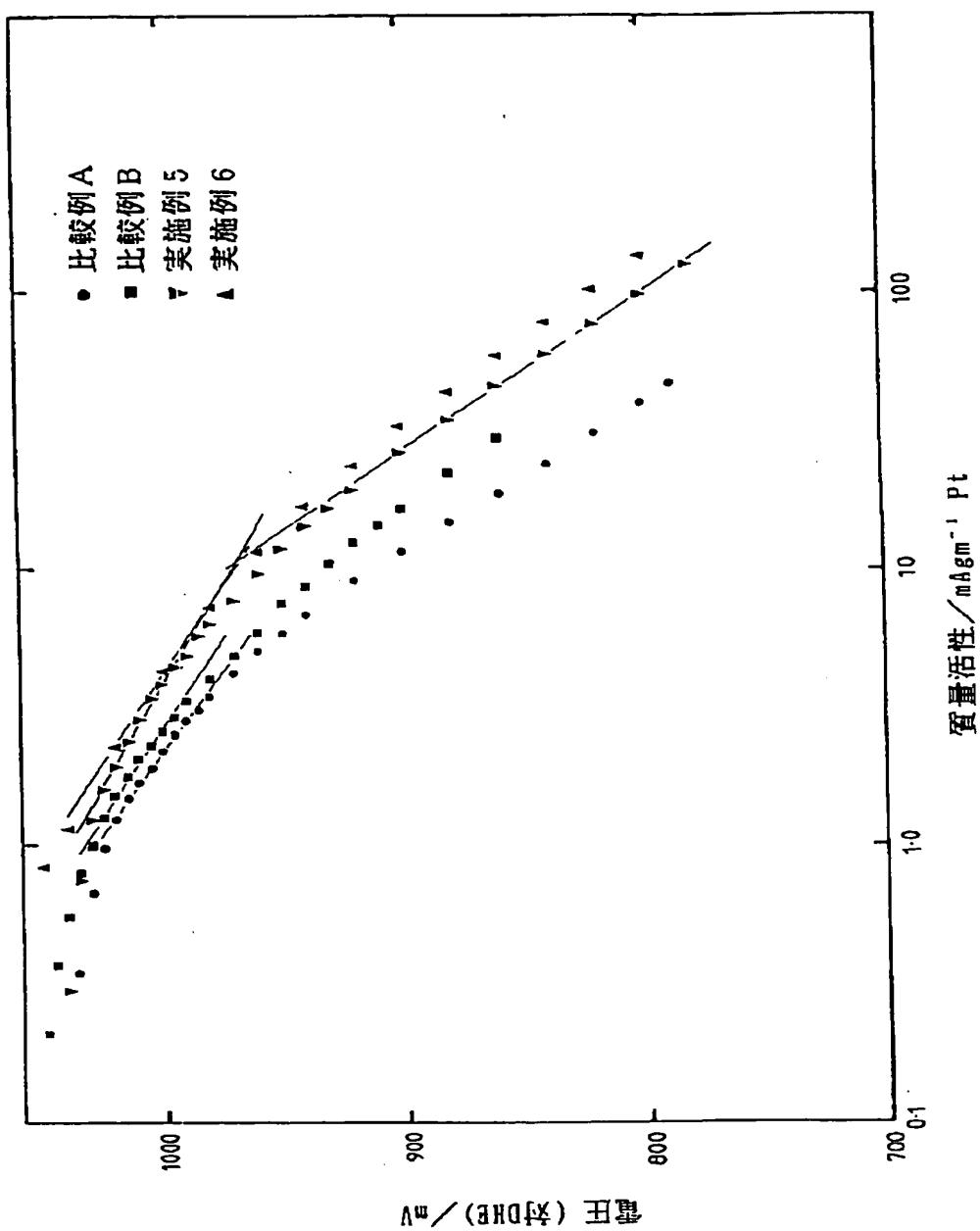
【図1】



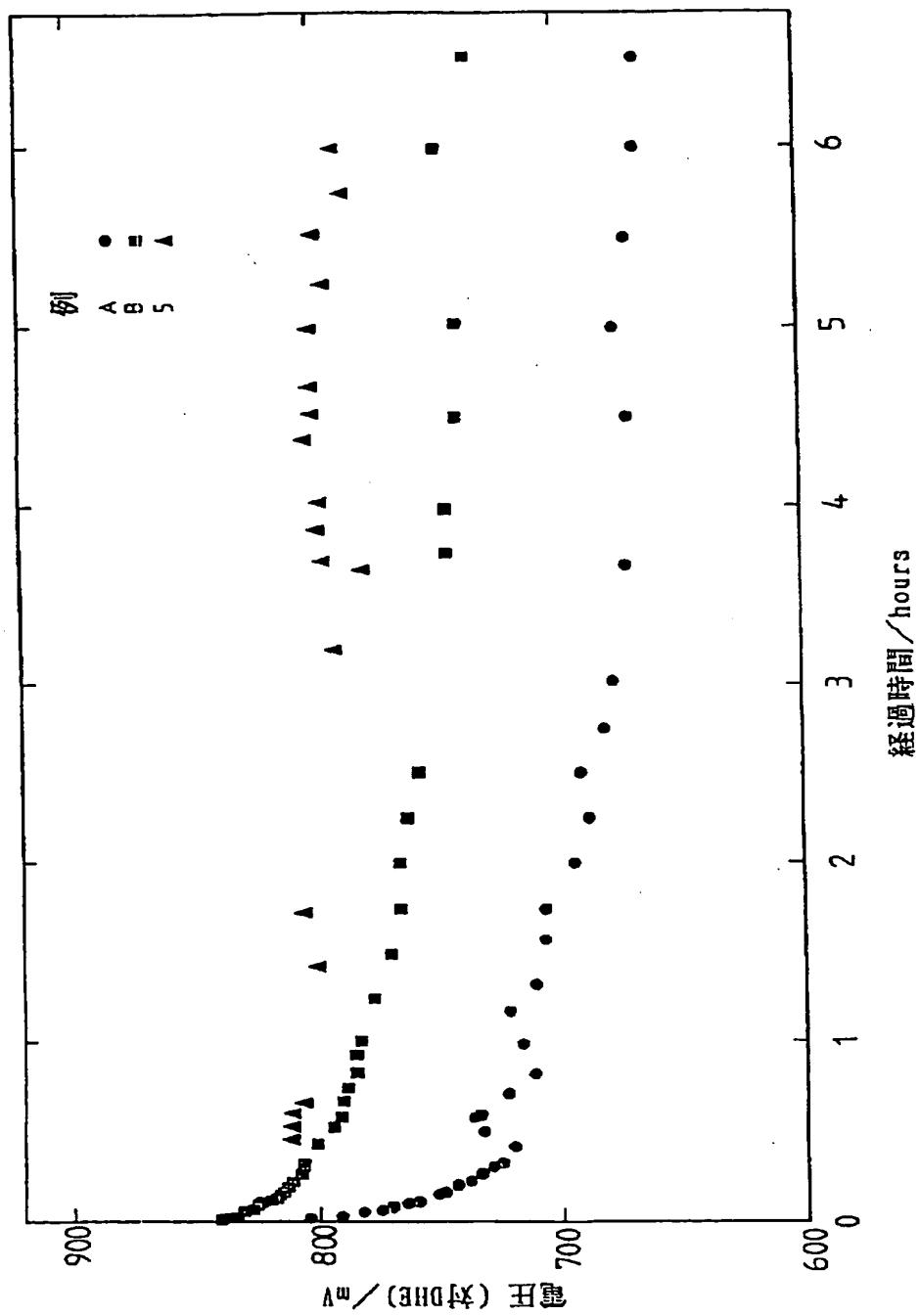
【図2】



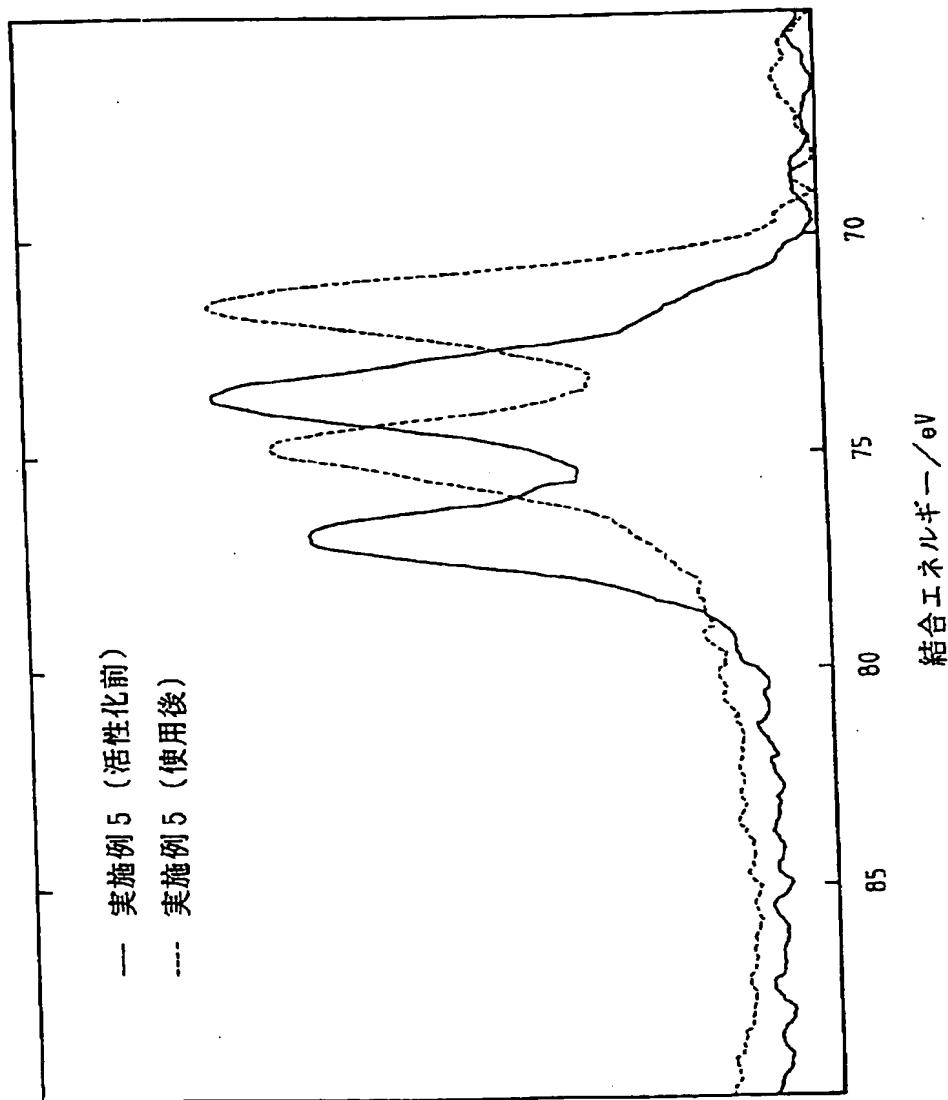
【図3】



【図4】

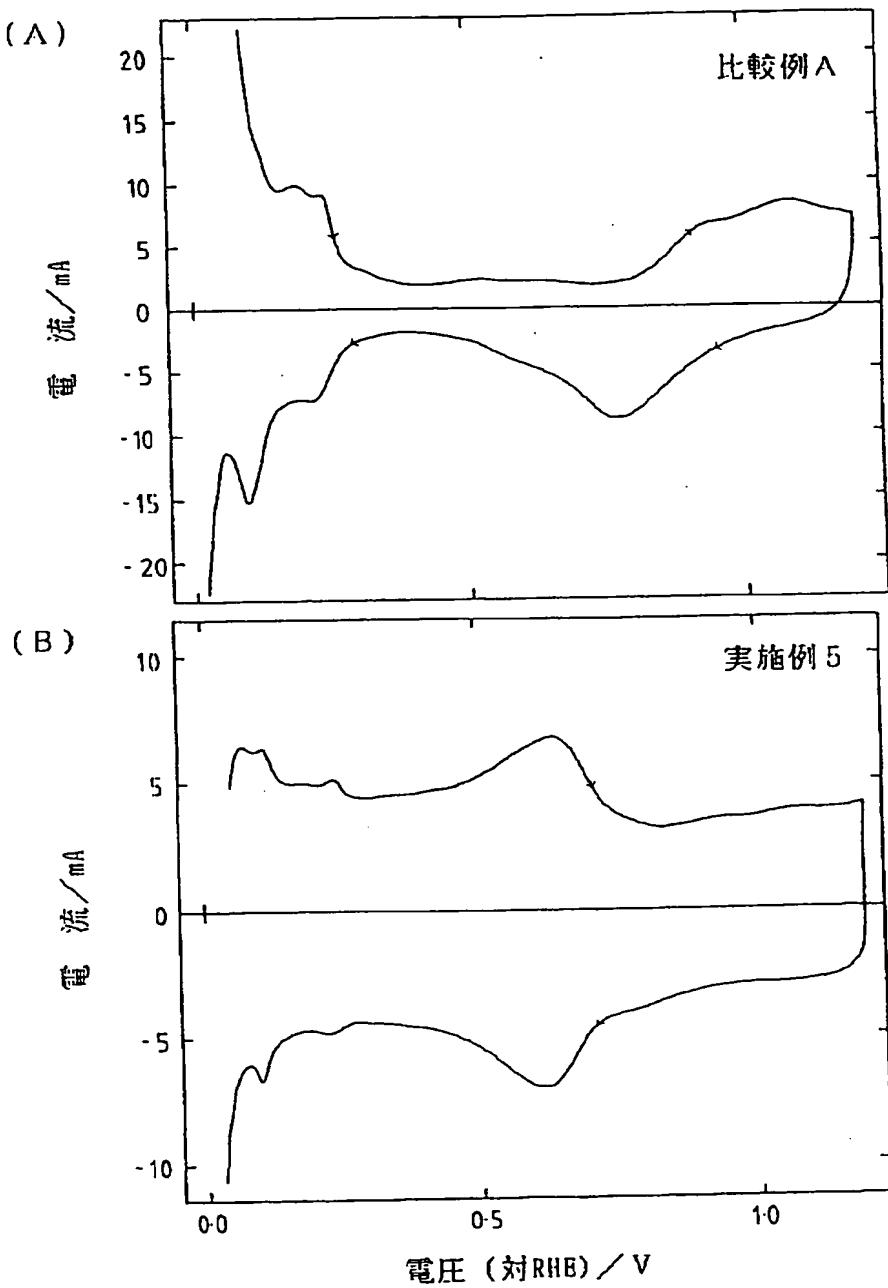


【図5】



結晶度

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 グラハム アレン ハーズ  
イギリス国, オクソン オーエツクス10  
8ビージー, ウオーリングフォード, クロ  
ウマーシュ ギツフォード, クロウマーシ  
ュ ヒル 176

(72)発明者 デビット トンプセット  
イギリス国, リーディング アールジー4  
8エイチエル, カバーシヤム, ウエスト  
フィールド ロード 47